



Hinc patriam sustinet

Instituto Superior de Agronomia
Universidade Técnica de Lisboa

**CONTRIBUTO PARA A TOMADA DE DECISÃO NO USO
SUSTENTÁVEL DE PESTICIDAS EM VINHA**
**Avaliação do Perigo de Pesticidas em Recursos Hídricos do
Alentejo Central**

Patrícia Andreia Oliveira Gonçalves

Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Agronómica

Orientador: Doutora Maria José Antão Pais de Almeida Cerejeira

Júri:

Presidente: Doutora Maria Helena Mendes da Costa Ferreira Correia de Oliveira, Professora Associada do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa.

Vogais: Doutora Maria José Antão Pais de Almeida Cerejeira, Professora Associada do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa;
Mestre Emília Cardoso Moura da Silva, na qualidade de especialista.

Lisboa, 2008

Agradecimentos

À Professora Maria José Cerejeira, pela orientação neste trabalho, apoio, exigência de método e rigor científico, bem como pela motivação.

À Eng.^a Emília Silva, por toda a disponibilidade, incentivo, simpatia, e apoio demonstrados ao longo de todo o trabalho.

À Dr.^a Sara Leitão, pelo importante apoio na parte laboratorial, disponibilidade e transmissão de conhecimentos.

À Manuela, cuja amizade verdadeira e companhia ao longo da elaboração deste trabalho foram essenciais, um obrigada especial. À Inês, pela amizade ao longo de todos estes anos de curso, e apoio em todos os momentos. A todos os colegas e amigos que, directa ou indirectamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Rodrigo, pela paciência, incentivo e apoio incondicional, em todos os momentos.

Aos meus pais, a quem dedico este trabalho. Não há palavras que descrevam o amor e admiração que sinto por vocês... Obrigada por tudo.

Resumo

Neste estudo procurou-se avaliar o impacto da aplicação de pesticidas sobre a qualidade de águas superficiais e subterrâneas, em ecossistemas vitícolas da sub-região Alentejo Central, sob a perspectiva de uma abordagem integrada, envolvendo trabalho de campo e laboratório, bem como o recurso a modelação. Procedeu-se à caracterização ecotoxicológica das substâncias activas homologadas para a cultura da vinha, em Portugal, considerando as suas propriedades físico-químicas, distribuição ambiental prevista, potencial de lixiviação e efeitos tóxicos para diversos organismos. Esta informação pretende contribuir para o apoio à tomada de decisão, na adequada selecção dos pesticidas, tendo em conta as particularidades dos diversos ecossistemas vitícolas.

Para a avaliação da exposição da água a pesticidas, recorreu-se às técnicas de SPME e GC-MS. A frequência de detecção de pesticidas em água subterrânea e superficial, foi de 10 e 53%, respectivamente. A terbutilazina foi a substância mais frequentemente detectada, com um valor máximo de 0,24 e 4,50 µg/L, em águas subterrâneas e superficiais, respectivamente.

Recorreu-se a microbiotestes para a avaliação de efeitos tóxicos nos organismos *Pseudokirchneriella subcapitata* (alga) e *Daphnia magna* (microcrustáceo). Foram observados, em ambos os organismos utilizados, efeitos tóxicos com valores máximos de 100%, tanto em águas superficiais como subterrâneas.

Palavras chave: água-subterrânea; água-superficial; pesticidas; uso sustentável; vinha; indicadores ambientais.

Abstract

This study focused on the evaluation of how the traditional agricultural practices, namely pesticide application, are affecting the quality of ground and surface water, in vineyard ecosystems inserted in Alentejo, Portugal. The methodology adopted, following in an integrated approach, involved field and laboratory work, as well as an ecotoxicological characterisation, using environmental exposure models and environmental indicators. Every pesticide used in Portuguese vineyards was characterized, taking into account their physical-chemical properties, predicted environmental distribution, leaching potential, as well as the toxic effects to several organisms. This information aims to contribute to support decision making, in pesticide selection, considering vineyard ecosystems specific characteristics.

To evaluate water exposure to pesticides, SPME and GC-MS techniques were adopted. Pesticides were detected in 10% of groundwater samples, and in 53% of surface water samples. The most frequently detected pesticide was terbutylazine, with a maximum level of 0,24 µg/L in groundwater, and 4,50 µg/L in surface water.

Microbiotests were used to evaluate toxic effects on *Pseudokirchneriella subcapitata* (algae) and *Daphnia magna* (crustacean). For both organisms selected, a maximum toxic effect of 100% was observed, in ground and surface water samples.

Keywords: groundwater; surface water; pesticides; sustainable use; vineyard; environmental indicators.

Extended abstract

Water is a natural and precious resource, but it's vulnerability leads to the urgent and sustainable management. There are many human activities that compromise water quality, and agricultural practices are part of it. The use of pesticides in agriculture may lead to contamination of surface and ground waters by several processes, and those contaminations may have ecotoxicological effects for aquatic flora and fauna, and for human health if used for public consumption. These facts qualify water quality protection as a top environmental priority, and enhance the urgency of proceeding to the necessary crop protection, with the minimum environmental impact as possible.

This study focused on the evaluation of how the traditional agricultural practices, namely pesticide application, are affecting the quality of ground- and surface water, in vineyard ecosystems of "Alentejo" region (Portugal). The methodology adopted, following in an integrated approach, involved field and laboratory work, as well as an ecotoxicological characterisation, using environmental exposure models and indicators, to assess water exposure to pesticides and effects on aquatic biota. Every pesticide used in Portuguese vineyards was characterized, taking into account their physical-chemical properties, predicted environmental distribution, leaching potential, as well as the toxic effects to several organisms. This information aims to contribute to support decision making, in pesticide selection, considering vineyard ecosystems specific characteristics.

To evaluate water exposure to pesticides, SPME and GC-MS techniques were adopted. Pesticides were detected in 10% of groundwater samples, and in 53% of surface water samples. Two compound triazines were detected, and terbuthylazine was the most frequently detected pesticide, with a maximum level of 0,24 µg/L in groundwater, and 4,50 µg/L in surface water, values that exceed parametric values for pesticides. Simazine was also detected, in concentration <0,05 µg/L, although this herbicide is not presently in use in Portugal. Mixtures up to two compounds were found.

Microbiotests were used to evaluate toxic effects on *Pseudokirchneriella subcapitata* (algae) and *Daphnia magna* (crustacean). For both organisms selected, a maximum toxic effect of 100% was observed, in ground- and surface water samples. However, pesticide concentrations were lower than EC₅₀ values for tested organisms.

Índice

Resumo	
Abstract	
Extended Abstract	
Lista de Figuras	
Lista de Quadros	
Lista de abreviaturas	
1. Introdução	1
2. Importância da qualidade e segurança alimentar numa produção agrícola sustentável	3
3. Comportamento ambiental dos pesticidas e o seu uso na cultura da vinha	7
3.1 Importância da preservação da qualidade da água	9
3.2 Os pesticidas e a cultura da vinha	12
4. Pesticidas na água a nível mundial, na Europa e em Portugal	13
5. Minimização da exposição da água a pesticidas	15
6. Avaliação do impacte ambiental dos pesticidas homologados para a vinha em Portugal através de abordagens preditivas	22
6.1 Caracterização físico-química e de partição ambiental	22
6.2 Distribuição ambiental prevista através do cálculo do nível I do modelo de fugacidade de Mackay	26
6.3 Potencial de lixiviação através do cálculo dos índices de lixiviação GUS e de Bacci & Gaggi	30
6.4 Efeitos tóxicos para diversos organismos	34
6.5 Classificação do potencial risco ambiental em três sistemas (solo epígeo e hipógeo, água superficial)	36
7. Avaliação do impacte de pesticidas sobre a qualidade dos recursos hídricos em ecossistemas vitícolas da região do Alentejo	41
7.1 Material e métodos	41
7.1.1 Caracterização da área de estudo	41
7.1.1.1 Clima	41
7.1.1.2 Hidrogeologia e solos	42
7.1.1.3 Vulnerabilidade da água subterrânea	45
7.1.1.4 Ocupação cultural	49
7.1.1.5 Prospecção das principais práticas agrícolas do cultivo de vinha na área de estudo, através de inquéritos aos agricultores	51
7.1.3 Amostragem da água subterrânea e superficial na área de estudo	53
7.1.4 Metodologia analítica para avaliação da exposição da água a pesticidas	55
7.1.5 Microbiotestes para avaliação de efeitos tóxicos no biota aquático	60
7.1.5.1 <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> (Korsh.) Hindak	61
7.1.5.2 <i>Daphnia magna</i> Straus	64
7.2 Resultados e discussão	68
7.2.1 Níveis de exposição da água a pesticidas	68
7.2.2 Níveis de toxicidade para organismos aquáticos	73
7.2.2.1 <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	74
7.2.2.2 <i>Daphnia magna</i>	75
8. Conclusões	78
Referências bibliográficas	81
Anexos	

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Distribuição da água no globo terrestre (Adaptado de INAG, 2001)	1
Figura 2.1 - Principais perigos relacionados com os alimentos, apontados pelos inquiridos. Valores em percentagem dos inquiridos (Adaptado de Cunha & Moura, 2008)	4
Figura 3.1 - Esquema simplificado do comportamento dos pesticidas no ambiente, em particular no ar e no solo (Adaptado de Batista, 2003)	7
Figura 6.1 – Representação gráfica dos critérios de classificação dos compostos químicos (tipos de substâncias) (adaptado de Mackay <i>et al.</i> , 1996)	28
Figura 6.2 – Dados de base requeridos na determinação da distribuição potencial no ambiente das substâncias do tipo 1 (A) e 2 (B), com base no Modelo de fugacidade de Mackay, Nível I	29
Figura 6.3 – Valores relativos aos índices de GUS e de Bacci & Gaggi, de algumas das substâncias fungicidas homologadas para a cultura da vinha. As rectas a tracejado e as setas delimitam a classificação “lixiviável” para ambos os índices, evidenciando as substâncias consideradas lixiviáveis pelos dois índices, simultaneamente.	32
Figura 6.4 – Valores relativos aos índices de GUS e de Bacci & Gaggi, de algumas das substâncias insecticidas homologadas para a cultura da vinha. As rectas a tracejado e as setas delimitam a classificação “lixiviável” para ambos os índices, evidenciando as substâncias consideradas lixiviáveis pelos dois índices, simultaneamente.	33
Figura 6.5 – Valores relativos aos índices de GUS e de Bacci & Gaggi, de algumas das substâncias herbicidas homologadas para a cultura da vinha. As rectas a tracejado e as setas delimitam a classificação “lixiviável” para ambos os índices, evidenciando as substâncias consideradas lixiviáveis pelos dois índices, simultaneamente.	33
Figura 7.1 - Enquadramento geográfico da área de estudo em Portugal (A), e, mais precisamente, no Distrito de Évora (B) (Wikipédia, 2005; AEP, 2004)	41
Figura 7.2 - Precipitação média mensal na área de estudo, nos anos de 2004 a 2008	42
Figura 7.3 - Unidades hidrogeológicas de Portugal Continental (SNIRH, s.d.)	43
Figura 7.4 - Enquadramento geográfico e hidrogeológico do sistema aquífero Estremoz-Cano (Midões, 2002)	45
Figura 7.5 - Mapa de vulnerabilidade à contaminação dos aquíferos de Portugal Continental, calculado pelo método DRASTIC (Lobo Ferreira & Oliveira, 1995), com a área de estudo assinalada	48
Figura 7.6 - Mapa de vulnerabilidade da água subterrânea, em Portugal Continental, criado para o Plano Nacional da Água, com base numa classificação litológica (INAG, 2001), com a área de estudo assinalada	48
Figura 7.7 - Paisagem de vinha na região do Redondo, Alentejo	49
Figura 7.8 - Produção de vinho em Portugal, com representatividade por região, nos quinquénios 1986-90 e 2002-06 (Adaptado de INE, 2007)	50
Figura 7.9 - Zonas vitícolas do Alentejo (INFOVINI, 2008)	50
Figura 7.10 - Mapa relativo à zona de amostragem de água superficial e subterrânea, com os respectivos locais de amostragem assinalados: a verde os locais de amostragem de água subterrânea, e a vermelho os locais de amostragem de água superficial	54
Figura 7.11 - Dois locais de amostragem de água superficial: a barragem de Lucefecit (A) e uma charca no interior de uma exploração vitícola (B)	55
Figura 7.12 - Fibras e micro-seringa utilizadas na SPME, na Unidade de Análises de Resíduos do Laboratório de Ecotoxicologia	57
Figura 7.13 - Pormenores do processo de preparação das amostras de água: A- Frascos das amostras de água e respectivos <i>vials</i> cheios; B- plataforma de inserção dos <i>vials</i>	58
Figura 7.14 - Pormenores do processo de extracção dos resíduos de pesticidas das amostras de água: A- Equipamento utilizado; B e C- Inserção da fibra na matriz aquosa da amostra (Unidade de Análises de Resíduos do Laboratório de Ecotoxicologia do ISA)	59
Figura 7.15 - Frascos dos nutrientes utilizados, fornecidos com o Algaltoxkit F®, para preparação da “Água doce Padrão”	62
Figura 7.16 - Realização da filtragem das amostras de água superficial	63

Figura 7.17- Espectrofotómetro utilizado no ensaio biológico com a alga <i>P. subcapitata</i> , na Unidade de Avaliação de Efeitos Tóxicos (Laboratório de Ecotoxicologia do ISA)	64
Figura 7.18- Células de ensaio, após 72 horas, sendo evidente as diferenças de coloração entre células, e, consequentemente, entre amostras de água	64
Figura 7.19- <i>Daphnia magna</i> Straus e <i>ephippium</i> (Adaptado de MicroBioTests Inc., s.d.)	65
Figura 7.20- Placa de Petri contendo ephippias e daphnias já eclodidas	66
Figura 7.21- Placa de teste para realização do microbioteste Daphtoxkit F [®] <i>magna</i> , e sua representação esquemática	67
Figura 7.22 - Placas de teste preenchidas com as amostras de água, já com as daphnias nos poços	67
Figura 7.23- Efeitos tóxicos das amostras de água subterrânea colhidas na sub-região Alentejo Central, em 2008, para a alga <i>P. subcapitata</i>	74
Figura 7.24- Efeitos tóxicos das amostras de água superficial colhidas na sub-região Alentejo Central, em 2008, para a alga <i>P. subcapitata</i>	74
Figura 7.25- Efeitos tóxicos das amostras de água subterrânea colhidas na sub-região Alentejo Central, em 2008, para o microcrustáceo <i>D. magna</i>	76
Figura 7.26- Efeitos tóxicos das amostras de água superficial colhidas na sub-região Alentejo Central, em 2008, para o microcrustáceo <i>D. magna</i>	76

Lista de Quadros

Quadro 3.1- Quantidades de pesticidas aplicadas (t s.a.), por cultura, em Portugal, no período de 1992-1996 (EC & Eurostat, 2000)	12
Quadro 5.1- Objectivos e medidas preconizadas, pela União Europeia, na Estratégia Temática para o Uso Sustentável dos Pesticidas (Amaro, 2003; CCE, 2002)	16
Quadro 6.1- Afinidade das substâncias orgânicas para os compartimentos ambientais em função das principais propriedades físico-químicas e de partição (Adaptado de Vighi & Di Guardo, 1995)	24
Quadro 6.2- Pesticidas homologados para a vinha com “elevada” ou “muito elevada” afinidade para a água, e “baixa” ou “muito baixa” afinidade para o solo, numa avaliação preliminar do potencial de lixiviação dos mesmos, segundo a classificação de Vighi & Di Guardo (1995)	25
Quadro 6.3 - Dados de base e resultados do Modelo de fugacidade de Mackay, Nível I	27
Quadro 6.4- Expressões necessárias ao cálculo dos coeficientes de partição exigidos no cálculo do Nível I do Modelo de fugacidade de Mackay, para as substâncias do tipo 2	28
Quadro 6.5- Classificação da afinidade dos compostos químicos para os compartimentos água e solo, com base na divisão, por classes, de Finizio <i>et al.</i> (2001)	30
Quadro 6.6 - Substâncias activas homologadas para a cultura da vinha com afinidade muito elevada, elevada e média, para o compartimento água	30
Quadro 6.7- Critérios de classificação do potencial de lixiviação dos pesticidas, de acordo com o índice de Gustafson (1989)	31
Quadro 6.8- Critérios de classificação do potencial de lixiviação dos pesticidas, de acordo com o índice de Bacci & Gaggi (Bacci, 1994)	31
Quadro 6.9- PED's para a água e solo e respectiva classificação, das substâncias consideradas como lixiviáveis, de acordo com os valores dos índices de GUS e de Bacci & Gaggi calculados	34
Quadro 6.10- Classificação ecotoxicológica dos compostos químicos de acordo com a sua toxicidade para diferentes organismos (EC, 2001; Kamrin, 1997; Linders <i>et al.</i> , 1994)	35
Quadro 6.11- Breve descrição dos índices PRISH-1, PRISH-2, PRIES-1, PRIES-2, PRISW-1, PRISW-2 e ERIP, calculados (Adaptado de Finizio <i>et al.</i> , 2001)	37
Quadro 6.12- Critérios de classificação PRISH-1, PRISH-2, PRIES-1, PRIES-2, PRISW-1, PRISW-2 e ERIP, quanto ao nível de perigo (Finizio <i>et al.</i> , 2001)	37
Quadro 6.13- Classificação dos índices PRISH-1, PRISH-2, PRIES-1, PRIES-2, PRISW-1, PRISW-2 e ERIP, obtidos para as substâncias activas homologadas para a cultura da vinha	38

Quadro 7.1- Parâmetros ou indicadores hidrogeológicos considerados no método DRASTIC (Aller <i>et al.</i> , 1987)	46
Quadro 7.2- Classes de vulnerabilidade do método DRASTIC (Aller <i>et al.</i> , 1987)	46
Quadro 7.3- Critérios de classificação, quanto à vulnerabilidade, de acordo com o método DRASTIC (Oliveira & Lobo-Ferreira, 2003)	47
Quadro 7.4- Classes de vulnerabilidade consideradas pela Equipa do Projecto do Plano Nacional da Água- EPPNA, com base num critério litológico (INAG, 2001)	47
Quadro 7.5- Substâncias activas utilizadas na vinha, mais frequentemente obtidas como resposta (> 50% de frequência), nos inquéritos efectuados aos agricultores	53
Quadro 7.6- Descrição das amostras de água recolhidas	54
Quadro 7.7- Pesticidas analisados por SPME e GC.MS, no Laboratório de Ecotoxicologia do ISA/DPPF	56
Quadro 7.8- Material utilizado na extracção de resíduos de pesticidas das amostras de água em estudo	58
Quadro 7.9 - Ocorrência de, pelo menos, um dos pesticidas analisados, nas amostras de água subterrânea e superficial colhidas na sub-região Alentejo Central, em 2008	69
Quadro 7.10- Detecção e valor máximo doseado, para cada um dos pesticidas presentes nas amostras de água subterrânea colhidas na sub-região Alentejo Central, em 2008	69
Quadro 7.11- Detecção e valor máximo doseado, para cada um dos pesticidas presentes nas amostras de água superficial colhidas na sub-região Alentejo Central, em 2008	69
Quadro 7.12- Níveis de resíduos dos pesticidas simazina e terbutilazina, nas amostras de água subterrânea colhidas na sub-região Alentejo Central, em 2008	70
Quadro 7.13 - Níveis de resíduos dos pesticidas simazina e terbutilazina, nas amostras de água superficial colhidas na sub-região Alentejo Central, em 2008	71
Quadro 7.14- Frequência de detecção dos pesticidas simazina e terbutilazina, nas amostras de água superficial colhidas na sub-região Alentejo Central, em 2008, e alguns aspectos relativos ao potencial de contaminação das águas subterrâneas dos mesmos	71
Quadro 7.15- Efeitos tóxicos e níveis de exposição a pesticidas das amostras de água superficial colhidas na sub-região Alentejo Central, em 2008	75

Lista de abreviaturas

Abreviatura	Descrição
--------------------	------------------

ADI	Ingestão diária aceitável
ANIPLA	Associação Nacional da Indústria para a Protecção das Plantas
BSE	<i>Bovine Spongiform Encephalopathy</i>
C	Concentração de um poluente num compartimento
CCE	Comissão das Comunidades Europeias
CE	Comissão Europeia
Csa	clima temperado húmido com Verão seco e quente (classificação de Köppen)
Csb	clima temperado húmido com Verão seco e temperado (classificação de Köppen)
CW-DVB	“Carbowax”-divinilbenzeno
DOC	Denominação de origem controlada
DPPF	Departamento de Protecção de Plantas e Fitoecologia
DT ₅₀	Meia-vida do pesticida; período de tempo necessário à dissipação de 50% do pesticida
EC ₅₀	Concentração efectiva média
<i>f</i>	Fugacidade do poluente num compartimento
GC-MS	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa
GUS	<i>Groundwater Ubiquity Score</i>
H	Constante de Henry
INAG	Instituto da Água
ISA	Instituto Superior de Agronomia
K _{aw}	Coeficiente de partição ar-água
K _d	Coeficiente de partição solo-água
K _{oc}	Coeficiente de partição carbono orgânico-água
K _{ow}	Coeficiente de partição octanol-água
K _{pm}	Coeficiente de partição matéria mineral-água
LC ₅₀	Concentração Letal média
LD	Limite de detecção
LD ₅₀	Dose Letal média
LMR	Limite Máximo de Resíduos
MM	Massa molar
NOEL	Nível sem efeitos observáveis
OGM's	Organismos Geneticamente Modificados
P	Pressão de vapor
PA	Poliacrilato
PDMS	Polidimetilsiloxano
PDMS-DVB	Polidimetilsiloxano-divinilbenzeno
PEC	Concentração ambiental prevista
PED	Distribuição ambiental prevista
PF	Ponto de Fusão
pKa	Constante de ionização ácida
pKb	Constante de ionização básica
PNA	Plano Nacional da Água
R	Constante dos gases perfeitos
S	Solubilidade do pesticida na água
s.a.	substância activa
SAU	Superfície Agrícola Útil
SPME	Microextração em fase sólida
TER	Razão entre a toxicidade e a exposição
UE	União Europeia
Z	Capacidade de fugacidade

1. INTRODUÇÃO

“A Terra é azul!”. Esta afirmação, feita a 12 de abril de 1961 pelo astronauta Yuri Gagarin, ao fazer uma órbita ao redor da Terra, dá-nos a real dimensão da importância da água como elemento essencial ao desenvolvimento da vida no nosso planeta.

Embora este recurso ocupe cerca de 75% da superfície terrestre, a porção de água doce é mínima, e nem toda se encontra disponível (INAG, 2001). A Figura 1.1 descreve essa situação.

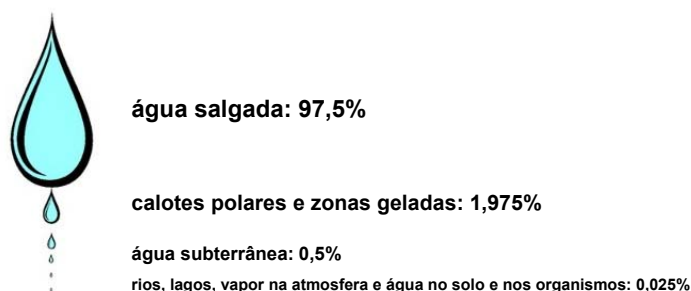


Figura 1.1 – Distribuição da água no globo terrestre (Adaptado de INAG, 2001)

A água é um recurso natural indispensável à vida, mas devido à sua vulnerabilidade e escassez, é urgente a sua gestão rigorosa e sustentável. No entanto, nas últimas décadas, o estado da qualidade dos recursos hídricos em Portugal tem vindo a experimentar uma degradação acentuada, e as ocorrências de poluição das águas superficiais e subterrâneas têm assumido, por vezes, características que põem em causa os usos com exigências de qualidade (Guerreiro & Pereira, 2002). São várias as actividades humanas que ameaçam os recursos hídricos, sendo uma delas a agricultura. A intensificação da actividade agrícola, inerente à explosão demográfica e técnica do século passado, trouxe consigo o, muitas vezes intensivo e indiscriminado, uso de pesticidas, entre outros produtos químicos. Os pesticidas, uma vez introduzidos no ambiente agrícola, estão sujeitos a vários processos que os podem eliminar, modificá-los em substâncias menos tóxicas ou mais tóxicas, ou transferi-los para um dos vários compartimentos ambientais - água, solo, ar e biota (Cerejeira, 1993), podendo dar origem a um dos efeitos menos nobres das actividades agrícolas: a contaminação dos recursos hídricos. Efectivamente, a estreita relação entre algumas actividades agrícolas e a água, tem conduzido a que aquela seja considerada como uma actividade de elevado impacto sobre a qualidade do meio aquático (Pereira, 2003). Perante esta problemática, um dos grandes desafios que se coloca actualmente é o de criar condições que permitam contribuir para que a devida protecção das culturas e seus produtos se faça com o mínimo impacto possível no ambiente.

Actualmente, em Portugal, a cultura da vinha é, em termos sócio-económicos, uma das mais importantes do país, ocupando cerca de 6,5% da superfície agrícola útil. A área total de vinha em Portugal é estimada em 222655 ha, dos quais 97% são de uva para vinho (INE, 2008). Em 1993-1994, a cultura da vinha consumiu cerca de 41% do mercado de produtos fitofarmacêuticos, na maior parte fungicidas (ANIPLA, 1996), uma vez que são as doenças da vinha os inimigos considerados mais perigosos, que com condições climáticas favoráveis ao seu desenvolvimento podem comprometer a produção (Cavaco & Gonçalves, 2002). Tendo em conta a importância da cultura da

vinha no nosso país, e o tradicionalmente elevado número de tratamentos com pesticidas a que esta é submetida, especial atenção deve ser prestada na selecção das substâncias activas a utilizar. Parâmetros como a eficácia, persistência e custo devem ser tidos em consideração, mas nunca negligenciando os seus efeitos secundários relativos a toxicidade para o Homem e animais, fitotoxicidade, fenómenos de resistência, e o potencial de contaminação dos diversos compartimentos ambientais. No que diz respeito ao compartimento água, as águas subterrâneas merecem especial destaque por serem um recurso valioso, tanto pela sua importância no uso rural em captações em terrenos agrícolas, como por ainda servirem de abastecimento de água potável em vários locais (MADRP, 2006). Perante este cenário, deve ser garantida a preservação, a protecção e a utilização sustentável dos recursos hídricos, tornando-se necessário desenvolver acções que não só assegurem o bom estado das águas, como também promovam a melhoria da sua qualidade, de forma a atender aos múltiplos valores ambientais e patrimoniais daqueles recursos (Guerreiro & Pereira, 2002). Consciente dos riscos associados ao uso dos pesticidas, a União Europeia tem vindo a fomentar o uso sustentável dos pesticidas, e a aumentar o nível de exigências no que diz respeito à protecção dos recursos hídricos contra a poluição e deterioração.

Atendendo aos aspectos acima referidos, evidencia-se a necessidade de aumentar o conhecimento relativamente à actual forma de realização da cultura da vinha no nosso país, bem como a nível da avaliação do seu impacte sobre a qualidade dos ecossistemas aquáticos envolventes, o que constitui motivação para conduzir, em Portugal, estudos neste âmbito. O presente trabalho, que se situa nesta perspectiva, focou-se na avaliação do uso de pesticidas, que deverá contribuir para uma produção vitícola segura e sustentável, que, por sua vez, deve ser valorizada. Numa primeira parte (pontos 2, 3, 4 e 5) abordaram-se aspectos relacionados com toda a problemática inerente à utilização de pesticidas, focando temas como a qualidade e segurança alimentar numa produção agrícola sustentável, a importância da preservação da qualidade da água, os pesticidas na cultura da vinha, e a utilização sustentável destes produtos. Posteriormente, no ponto 6, procedeu-se a uma revisão dos parâmetros físico-químicos e de partição envolvidos na dinâmica ambiental dos pesticidas, seguindo-se da recolha de dados físico-químicos, toxicológicos e ecotoxicológicos, bem como da utilização de modelos e cálculo de vários índices, na tentativa de caracterizar e avaliar o potencial comportamento ambiental e efeitos tóxicos dos pesticidas homologados para a cultura da vinha no nosso país, com o objectivo de fornecer um apoio à tomada de decisão dos técnicos e/ou viticultores no que diz respeito à selecção de substâncias activas. Seguidamente, ao longo do ponto 7, pretendeu-se avaliar a exposição da água, tanto superficial como subterrânea, a pesticidas, e os efeitos tóxicos para os organismos aquáticos, numa área vitícola importante na região do Alentejo, na tentativa de avaliar o perigo potencial, através da relação entre a exposição e efeitos tóxicos para o biota aquático, da água recolhida na área de estudo, sendo, esta última, neste mesmo ponto, alvo de uma breve caracterização. Aqui, na tentativa de dar resposta ao desafio proposto, seguiu-se o exemplo do pioneiro trabalho de Cerejeira (1993), adoptando uma abordagem integrada. Os resultados obtidos são, posteriormente, apresentados e discutidos. Por fim, pretendendo-se dar um contributo para a sustentabilidade do uso de pesticidas na produção vitícola, apresentam-se, no ponto 8, as conclusões finais do presente trabalho.

2. IMPORTÂNCIA DA QUALIDADE E SEGURANÇA ALIMENTAR NUMA PRODUÇÃO AGRÍCOLA SUSTENTÁVEL

A gestão dos inimigos das culturas tem vindo a ser feita desde que o Homem teve a percepção dessa necessidade, em virtude destes comprometerem o crescimento e o desenvolvimento vegetal, reduzindo a qualidade e especialmente a quantidade da produção. Na segunda metade do século XIX assistiu-se ao agravamento da problemática fitossanitária, decorrente da progressiva intensificação da agricultura, e do aumento das trocas comerciais e a consequente introdução de novos inimigos das culturas, que levaram a situações por vezes catastróficas, como as devastações causadas pelo míldio da batateira, oídio da videira, filoxera e míldio da videira. Após a 2ª Guerra Mundial, a progressiva descoberta de numerosas moléculas de grande eficácia e fácil utilização pelo agricultor, complementada pelas poderosas estruturas comerciais das empresas, veio modificar completamente o panorama, dando origem à chamada *época de ouro* dos pesticidas (Amaro, 1990). Os pesticidas permitiram aos agricultores e técnicos da indústria alimentar a expansão da produção a novas áreas geográficas, o aumento do volume de produção, o aumento do tempo de conservação dos produtos, e até a melhoria geral da aparência de alguns produtos (Whitford *et al.*, 2007). A utilização de pesticidas traz muitas vantagens, essencialmente económicas, nomeadamente para os agricultores. Os pesticidas melhoram os rendimentos agrícolas e a qualidade dos produtos agrícolas, e diminuem as necessidades de mão-de-obra. Podem ainda contribuir para reduzir a erosão dos solos por possibilitarem uma menor mobilização dos mesmos, e ajudam a garantir o fornecimento regular de uma grande variedade de produtos agrícolas, a preços acessíveis. Os produtos fitofarmacêuticos são também um meio importante de satisfazer as exigências fitossanitárias, possibilitando o comércio internacional de produtos agrícolas (CCE, 2006).

No entanto, os grandes benefícios decorrentes da utilização dos novos pesticidas organossintéticos, foram perturbados pela ocorrência de efeitos secundários, como as intoxicações humanas e de animais domésticos, a destruição da fauna e da flora, a destruição de antagonistas de inimigos das culturas, o aparecimento de novos inimigos das culturas, a fitotoxicidade em relação às culturas agrícolas e à vegetação em geral, a poluição dos alimentos, da água, do ar e do solo, bem como o desenvolvimento de resistência pelos inimigos das culturas, em relação a produtos fitofarmacêuticos (Amaro, 1990). O primeiro alerta sobre os danos ambientais que os pesticidas poderiam provocar, foi dado através do famoso livro *Silent Spring* de Rachel Carson, publicado em 1962, e as constatações das contaminações ambientais generalizadas e da bioacumulação de pesticidas ao longo das cadeias tróficas, não tardaram (Cerejeira, 1993). Esta foi a primeira obra a detalhar os efeitos adversos da utilização desregrada de pesticidas, iniciando o debate acerca das implicações da actividade humana sobre o ambiente, e o custo ambiental dessa contaminação para a sociedade.

Actualmente, a evolução dos conhecimentos científicos veio incutir, na opinião pública, uma forte consciência para as questões da saúde dos consumidores e do ambiente, que se tem vindo a reflectir em vários aspectos, tanto na produção, como no consumo. As consequências da utilização de pesticidas na produção de alimentos, e a consciencialização de que alguns alimentos poderão conter resíduos de pesticidas, são de uma primordial importância na consciência do consumidor dos

dias de hoje (Whitford *et al.*, 2007). Segundo o mesmo autor, num estudo efectuado pelo jornal americano “The Packer’s”, 68% dos inquiridos revelaram preocupações acerca da presença de resíduos de pesticidas, quando escolhem os seus produtos frescos. Em Portugal, um estudo efectuado no âmbito do Projecto Agro nº 803 intitulado “O comportamento do consumidor face à segurança e qualidade alimentares: percepção do risco e rotulagem”, veio corroborar essa tendência. Foram efectuados inquéritos a um total de 671 consumidores, acerca dos principais perigos que mais os preocupam, face à alimentação, dos quais 48% revelaram preocupações acerca da existência de resíduos de pesticidas na sua alimentação, ocupando o terceiro lugar no *ranking* (Figura 2.1).

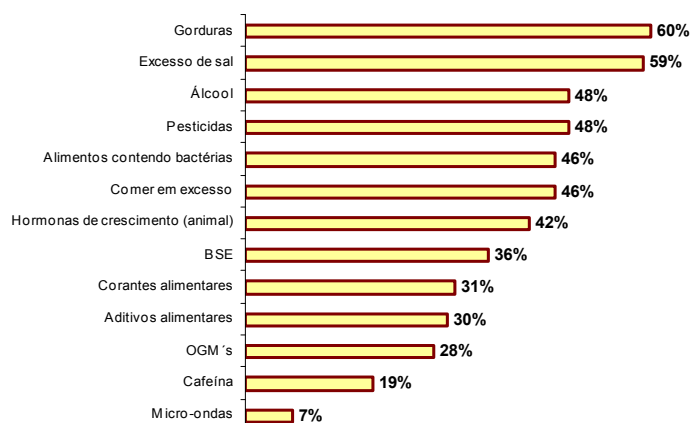


Figura 2.1 - Principais perigos relacionados com os alimentos, apontados pelos inquiridos. Valores em percentagem dos inquiridos (Adaptado de Cunha & Moura, 2008)

Assim, um dos grandes desafios que se coloca no mercado global em que hoje nos inserimos, é o de criar condições para que os produtos agrícolas possam ser produzidos e consumidos com menor risco, procurando sempre uma solução equilibrada entre todos os intervenientes, tendo em conta que a segurança dos alimentos começa na exploração agrícola.

Perante este cenário, Carvalho (2006) aponta duas tendências opostas. Países desenvolvidos, onde se incluem, por exemplo, os EUA e a União Europeia, têm vindo a aprovar novas leis que refream a utilização de pesticidas. Essa legislação dirige-se à protecção dos consumidores, através de testes toxicológicos mais minuciosos dos compostos, e do constrangimento dos limites máximos de resíduos tolerados na água e nos alimentos. O mesmo autor refere, ainda, que este movimento foi motivado pelas preocupações públicas e de associações de consumidores, que tomaram consciência da presença de resíduos de pesticidas no ambiente como prejudicial à qualidade de vida. Assim, os países desenvolvidos caminham numa direcção onde se tentam substituir os pesticidas clássicos por novas moléculas, menos persistentes no ambiente que os anteriores. No entanto, como estes pesticidas são bastante mais caros que os clássicos, os países em vias de desenvolvimento não conseguem suportar esses custos, acabando por seguir numa outra direcção: os esforços concentram-se na maximização da produção, e a utilização de pesticidas é uma maneira simples de o conseguirem, utilizando tudo o que seja barato, fácil de sintetizar, ou até que lhes tenha sido oferecido por países desenvolvidos. Nesta perspectiva, a contaminação do ambiente, os níveis de exposição ao público e de resíduos nos alimentos são maiores, bem como os riscos para a saúde pública.

A União Europeia está empenhada em garantir que todos os seus cidadãos possam consumir alimentos que respeitem os mesmos padrões elevados de segurança, quer esses alimentos sejam produzidos a nível nacional quer provenham de outro país. A melhoria da segurança alimentar sempre foi um objectivo da acção da União Europeia, mas nos últimos anos teve lugar uma vasta remodelação do trabalho desenvolvido neste domínio, que tem por objectivo não só garantir a máxima actualização da legislação da União Europeia relativa à segurança alimentar, mas também assegurar que os consumidores recebam informação tão completa quanto possível sobre os riscos potenciais e as medidas tomadas para os minimizar (CE, 2004). Segundo um relatório da Comissão Europeia, relativo ao ano de 2005 (CCE, 2007), em 54,3% de amostras (que incluíam produtos frescos e processados, na proporção de 92 e 8%, respectivamente) não foram detectados quaisquer resíduos de pesticidas. Por outro lado, 41% das amostras continha resíduos numa concentração igual ou inferior ao Limite Máximo de Resíduos (LMR) autorizado na UE, enquanto 4,7% ultrapassavam o LMR. Quando comparado com anos anteriores, a frequência de amostras que excediam o LMR é a mesma de 2004, mas ligeiramente mais baixa do que em 2003 e 2002. Uma outra situação surge quando existem resíduos de vários pesticidas na mesma amostra: resíduos de dois ou mais pesticidas foram detectados em 26,7% das amostras. Mais especificamente, em 11,1% foram detectados resíduos de dois pesticidas, em 6,6% de três pesticidas, e em 8,9% de quatro ou mais pesticidas diferentes, tendo este último parâmetro aumentado relativamente aos anos anteriores (2% em 1998, 2,8% em 2000, 5,4% em 2002 e 7,3% em 2003). A problemática da existência de resíduos de múltiplos pesticidas nos alimentos foi abordada por Boobis *et al.* (2008). Este autor enfatiza a importância e urgência do desenvolvimento de uma nova metodologia que tenha em conta os efeitos cumulativos e sinérgicos dos pesticidas, uma vez que não existe nenhuma metodologia, aceite internacionalmente, que avalie os riscos derivados de uma combinação de exposições a resíduos de pesticidas.

De entre as várias ferramentas legislativas afectas aos pesticidas, neste ponto destacam-se as seguintes:

- Directiva **91/414/CEE**, que diz respeito à autorização, colocação no mercado, utilização e controlo, no interior da Comunidade, de produtos fitofarmacêuticos apresentados na sua forma comercial, e ao controlo das substâncias activas destinadas às várias utilizações definidas, harmonizando as condições e os procedimentos de autorização dos produtos fitofarmacêuticos, tendo em vista a protecção da saúde humana e do ambiente. Para que um produto fitofarmacêutico possa ser colocado no mercado em conformidade com esta Directiva, as substâncias activas que contém devem ser objecto de avaliação, a fim de determinar o limiar além do qual a sua concentração nos géneros alimentícios constitui um risco para os seres humanos ou para os animais. Estabelece igualmente uma lista das substâncias autorizadas e um programa escalonado de avaliação das substâncias já presentes no mercado. Recentemente, através da Posição Comum (CE) N.º **25/2008**, adoptada pelo Conselho em 15 de Setembro de 2008, pretende-se a adopção de um novo Regulamento do Parlamento Europeu e do Conselho, relativo à colocação dos produtos fitofarmacêuticos no mercado, e que revoga a Directiva 91/414/CEE.

-
- Regulamento (CE) n.º **396/2005**, relativo aos teores máximos de resíduos de pesticidas nos produtos de origem vegetal ou animal, fixa os teores máximos autorizados de resíduos de pesticidas que se podem encontrar nos produtos de origem animal ou vegetal destinados ao consumo humano ou animal, com o objectivo de assegurar que os resíduos de pesticidas presentes nos alimentos não constituem um risco inaceitável para a saúde dos consumidores e dos animais. Os limites máximos de resíduos (LMR) incluem, por um lado, os LMR específicos de certos alimentos destinados ao consumo humano ou animal e, por outro lado, um limite geral aplicável aos casos em que não tenham sido fixados LMR específicos. Antes deste regulamento, cada país membro aplicava os seus próprios limites máximos de teor em pesticidas, de acordo com o tipo de produto. O Regulamento (CE) n.º 396/2005 veio propor teores máximos harmonizados, para todos os produtos alimentares.
 - Directiva **2002/63/CE**, que estabelece métodos de amostragem comunitários para o controlo oficial de resíduos de pesticidas no interior e à superfície de produtos de origem vegetal ou animal.
 - Decreto-Lei n.º **173/2005**, referente à comercialização e utilização de produtos fitofarmacêuticos. Fixa as principais condições para o exercício das actividades de distribuição, venda, prestação de serviços de aplicação de produtos fitofarmacêuticos e sua aplicação pelos utilizadores finais. Pretende a redução dos riscos gerais e os impactos negativos da utilização de pesticidas na saúde humana e no ambiente.
 - Decreto-Lei **187/2006**, que estabelece as condições e procedimentos de segurança no âmbito dos sistemas de gestão de resíduos de embalagens e de resíduos de excedentes de produtos fitofarmacêuticos e vem alterar o Decreto-Lei n.º 173/2005, que por sua vez regulamenta as actividades de distribuição, venda, prestação de serviços de aplicação dos produtos fitofarmacêuticos e a sua aplicação pelos utilizadores finais.

A utilização de pesticidas é ainda afectada pela legislação no domínio da água, cuja protecção tem sido considerada prioritária na UE, através do estabelecimento de normas de qualidade ambiental relativas a substâncias prioritárias e a outros poluentes, incluindo, entre as primeiras, vários pesticidas (Cerejeira *et al.*, 2007). As ferramentas legislativas que se enquadram no domínio da água, serão posteriormente referidas, no ponto 3.1. No entanto, importa referir, neste contexto, a **Directiva 98/83/CE**, relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano, que, com o objectivo de proteger a saúde humana dos efeitos nocivos resultantes de qualquer contaminação da água, especifica para as substâncias activas dos pesticidas, incluindo os respectivos metabolitos e produtos de degradação e de reacção, os valores máximos de 0,1 µg/L para cada pesticida, e 0,5 µg/L para o total dos pesticidas. A União Europeia defende, assim, que a política de segurança dos alimentos deve basear-se numa abordagem global e integrada, ou seja, ao longo de toda a cadeia alimentar (“da exploração agrícola até à mesa”), em todos os sectores alimentares. Embora seja impossível eliminar totalmente os riscos, o estabelecimento de normas rigorosas, a permanente avaliação dos riscos e o recurso aos melhores pareceres científicos independentes, traduzem uma política de segurança dos alimentos avançada e moderna (CE, 2004).

3. COMPORTAMENTO AMBIENTAL DOS PESTICIDAS E O SEU USO NA CULTURA DA VINHA

Após a aplicação de um pesticida, este apresenta um comportamento ambiental complexo, resultante de vários processos físicos, químicos e biológicos, que determinam o seu transporte e transformação (Batista, 2003). Os processos ambientais envolvidos na dinâmica dos pesticidas no ambiente são muito complexos e por vezes casuais (Cerejeira, 1993), e a sua distribuição pelos diferentes compartimentos (solo, águas, sedimento, biota, ar), pode conduzir a níveis de exposição aos quais as diferentes espécies não visadas pelos tratamentos podem ficar expostas (Batista, 2003). Não só os pesticidas originais devem ser considerados, também os seus metabolitos e produtos de degradação podem acarretar efeitos negativos, ser mais persistentes que o pesticida em si, ou terem diferentes comportamentos ambientais do pesticida original (Holland & Sinclair, 2004).

Como substâncias químicas que são, movem-se como qualquer outra molécula: do seu ponto de entrada até ao seu destino final, isto é, o compartimento ambiental para o qual apresentam maior afinidade (Cerejeira, 1993). Deste modo, os processos envolvidos na dinâmica dos pesticidas são determinados, basicamente, pelas suas propriedades físico-químicas e de partição, que constituem propriedades chave na aplicação de modelos que descrevem a partição e transferência dos produtos químicos entre os vários compartimentos ambientais (Mackay, 1991). Uma abordagem mais detalhada à temática das propriedades físico-químicas e de partição dos pesticidas será feita posteriormente, no ponto 6.1.

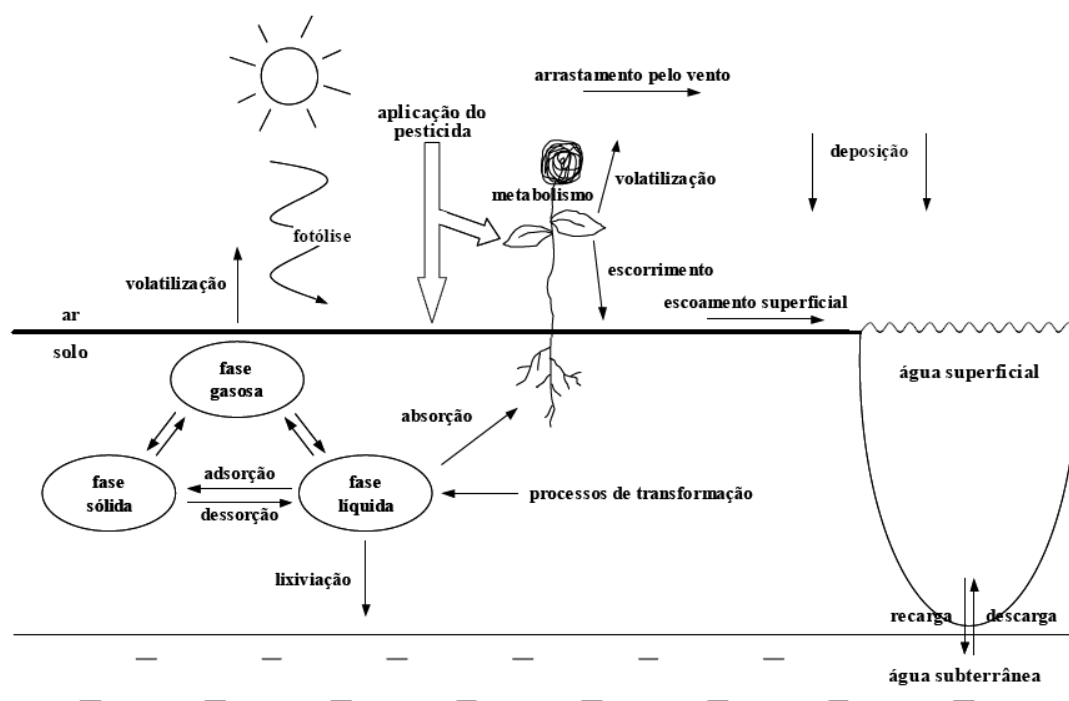


Figura 3.1 - Esquema simplificado do comportamento dos pesticidas no ambiente, em particular no ar e no solo (Adaptado de Batista, 2003)

Durante a aplicação dos pesticidas, ao ar livre, parte distribui-se pelo compartimento ar, podendo, posteriormente, ser arrastado pelo vento (*drift*), para fora da área que se pretendia tratar (Batista, 2003). Holland & Sinclair (2004) defendem que a atmosfera é um importante compartimento, no qual os pesticidas podem mover-se por diferentes processos, tais como por volatilização a partir de plantas, água e solo, e transportados tanto sob a forma de nevoeiros, águas das chuvas, ou adsorvidos a partículas (e.g. poeiras).

Por outro lado, durante ou depois do tratamento, a maior parte dos resíduos vão recair sobre o solo, numa fracção que depende de factores como o modo de aplicação, intercepção foliar e condições climáticas (Batista, 2003). Os pesticidas podem ser aplicados directamente no ou ao solo, e também podem atingir este compartimento durante ou após um tratamento à vegetação, por escoamento das plantas ou devido a uma aplicação deficiente, bem como por deposição das substâncias pesticidas presentes na atmosfera (Holland & Sinclair, 2004). O comportamento dos pesticidas no solo é ditado por uma variedade de complexos processos físicos, químicos e biológicos, como adsorção-desadsorção, volatilização, degradação química e biológica, absorção pelas plantas, escoamento superficial (*runoff*), e lixiviação (Arias-Estévez *et al.*, 2008). Estes processos controlam o transporte dos pesticidas no solo, e a sua transferência do solo para a água, ar, biota e até para os alimentos (Holland & Sinclair, 2004). Os processos de transformação que podem ocorrer no solo podem ser de natureza química (e.g. hidrólise, fotólise, oxidação-redução) ou de natureza biológica, como a biodegradação pelos microrganismos do solo (Batista, 2003). A biodegradação é fundamental na atenuação de resíduos de pesticidas no solo (Arias-Estévez *et al.*, 2008; Stenemo, 2007). Quando adsorvidos pelos componentes do solo, os pesticidas ficam menos disponíveis para sofrerem lixiviação e degradação microbiana; uma vez desadsorvidos, serão mais facilmente degradados, lixiviados ou absorvidos pelas plantas (Batista, 2003).

No que se refere à utilização de pesticidas e o ambiente, especial atenção tem sido dada à qualidade das águas superficial e subterrânea. Dorez & De-Lamonica-Freire (2001), referem o elevado grau de dificuldade na avaliação de riscos de contaminação de ambientes aquáticos, decorrente do uso de pesticidas, dada a grande quantidade de processos envolvidos nessa dinâmica. No que diz respeito ao compartimento água, o transporte atmosférico, já anteriormente referido, pode contribuir com uma pequena quantidade de pesticidas para contaminar a água superficial. No entanto, a água de escoamento superficial é a principal origem de contaminação das águas superficiais (Kanwar, 1996). Por outro lado, dado que muito frequentemente existe uma continuidade hidrogeológica da água subterrânea e superficial, os pesticidas podem mover-se de um compartimento para o outro (Carter & Heather, 1995). Uma vez na água superficial, os pesticidas podem ser transferidos, por mecanismos como volatilização, difusão e deposição, para outros compartimentos, entre os quais o biota e os sedimentos (Cerejeira, 1993).

No que diz respeito à água subterrânea, Batista (2003) enfatiza a importância do conhecimento da origem dos pesticidas detectados neste compartimento, que pode ser pontual (e.g. derrames durante a preparação da calda) ou difusa (e.g. aplicação de pesticidas no campo agrícola). A lixiviação é, também, responsável pela presença de pesticidas nas águas subterrâneas; este

processo de transporte pode ser efectuado por fluxos normais e/ou por fluxos preferenciais, sendo que estes últimos acabam por contribuir para o fenómeno da lixiviação (Stenemo, 2007).

Batista (2003) refere que a quantidade de pesticida lixiviada que atinge a água subterrânea, é condicionada por uma série de factores, entre os quais as propriedades físico-químicas e de partição ambiental do pesticida, as condições ambientais (nomeadamente do solo, hidrogeologia e clima), e as práticas agrícolas (em particular o uso do pesticida, rega e mobilização do solo). Ainda segundo Batista (2003), os pesticidas com maior susceptibilidade de lixiviação são aqueles que, para além de serem pouco voláteis, têm uma elevada solubilidade na água, baixa capacidade de adsorção ao solo e uma elevada persistência. Quando esses pesticidas apresentam um uso elevado e são aplicados ao solo em zonas com climas húmidos, ou com regas intensivas, e em que os solos têm elevada permeabilidade, baixo teor em matéria orgânica, e em que a água subterrânea se encontra a pouca profundidade, o risco de ocorrência de contaminações deste recurso é, em geral, elevado.

De entre os vários tipos de pesticidas, os herbicidas são os mais frequentemente detectados nas águas subterrâneas (Batista *et al.*, 1998). Este facto é justificado por Funari *et al.* (1995), tendo em conta os seguintes aspectos: o elevado consumo deste tipo de pesticidas a nível mundial; o modo de aplicação (os herbicidas são geralmente aplicados directamente ao solo); e as propriedades físico-químicas dessas substâncias (geralmente os herbicidas têm uma solubilidade na água relativamente elevada e um coeficiente de partição carbono orgânico-água baixo, quando comparados com os insecticidas e fungicidas, e apresentam maior potencial de lixiviação¹). Por todas estas razões, os herbicidas são, tipicamente, possíveis contaminantes das águas, em particular da água subterrânea.

Esta abordagem, acerca da dinâmica dos pesticidas no ambiente, fundamenta a preocupação inerente à contaminação dos vários compartimentos ambientais com estas substâncias e/ou os seus metabolitos, principalmente no que diz respeito a água para consumo humano e outros géneros alimentícios. Um melhor entendimento destes aspectos é fundamental, para garantir que a utilização de pesticidas é eficaz e ambientalmente segura (Batista, 2003), bem como para se avançar no campo da previsão da exposição ambiental aos pesticidas (Cerejeira, 1993).

3.1. Importância da preservação da qualidade da água

Vivemos em tempos críticos, de mudanças profundas no meio ambiente, e a espécie humana deve utilizar o mais eficientemente possível o conhecimento científico adquirido para tentar, senão reverter, pelo menos conviver da forma mais sustentável possível com as novas condições ambientais que se delineiam. Nas últimas décadas, o estado da qualidade dos recursos hídricos em Portugal tem vindo a experimentar uma degradação acentuada, e as ocorrências de poluição das águas superficiais e subterrâneas têm assumido, por vezes, características que põem em causa os usos com exigências de qualidade (Guerreiro & Pereira, 2002). Como recurso natural indispensável à vida, e entrando em linha de conta com a sua vulnerabilidade e escassez, é urgente a sua gestão

¹ Estes aspectos relacionados com as propriedades físico-químicas serão aprofundados posteriormente, no ponto 6.

rigorosa e sustentável. Uma análise por sectores utilizadores elaborada no âmbito do Plano Nacional da Água (PNA) editado pelo INAG (2001), conduz ao evidente destaque da agricultura de regadio como a actividade responsável pelos maiores consumos de água. A agricultura terá de melhorar a performance da produção, pelo que é necessário investir em soluções técnicas que produzam *more crop per drop*, de modo a conseguir um aumento da eficiência no uso da água (FAO, 2003). A completar este cenário, junta-se o facto de as substâncias mais vulgarmente encontradas nas águas sujeitas a contaminação difusa, pertencerem ao grupo dos fertilizantes e dos pesticidas utilizados na agricultura (Guerreiro & Pereira, 2002).

As águas subterrâneas são um recurso extremamente precioso, e em muitos países representam a reserva de água mais importante para consumo humano. São, do ponto de vista microbiológico, puras, e na maior parte dos casos não necessitam de quaisquer tratamentos, ao contrário das águas superficiais (Vighi & Funari, 1995). Deste modo, mesmo em países onde a água superficial é abundante, a boa qualidade da água subterrânea, que geralmente se verifica, a sua acessibilidade e os custos de exploração relativamente baixos, são factores que promovem o aumento da exploração deste recurso (Batista *et al.*, 1998).

Também em Portugal, segundo o PNA (INAG, 2001), se verifica uma elevada importância da água subterrânea como origem de água para diversos fins: 54% do consumo total de água é de origem subterrânea. No que diz respeito à agricultura, só este sector, em Portugal, é responsável por cerca de 75% dos consumos de água, dos quais 64% estão associados a origens subterrâneas. Em Portugal, o papel estratégico dos recursos hídricos subterrâneos, enquanto reservas de água doce, é reforçado pelas características climáticas e geográficas do nosso território: o período seco coincide com o período de maior necessidade de água (Ferreira *et al.*, 2004).

Os recursos hídricos subterrâneos são tão vulneráveis como valiosos. Apesar de se encontrarem mais protegidos, no que diz respeito à contaminação, do que as águas superficiais (INAG, 2001), uma vez poluídos a sua auto-depuração é em geral muito lenta devido às baixas velocidades de circulação da água, e a sua descontaminação é, na maioria dos casos, impraticável devido aos elevados custos (Ferreira *et al.*, 2004). Relativamente à contaminação com pesticidas, a reduzida actividade microbiana e a ausência de luz conduzem a uma maior persistência destes compostos na água subterrânea relativamente à que se verifica no solo e na água superficial. Quando presentes nas águas subterrâneas, os pesticidas apresentam normalmente baixas concentrações, mas durante um longo período de tempo, pelo que poderão ocorrer eventuais efeitos tóxicos para o Homem, se essa água for utilizada para consumo humano (Batista, 2003).

A contaminação das águas superficiais, geralmente, não é muito persistente e depende da época agrícola, mas pode desencadear efeitos ecotoxicológicos para a flora e fauna aquática, e para a saúde humana se for utilizada para consumo público (Cerejeira *et al.*, 2003).

Perante este cenário, deve ser garantida a preservação, a protecção e a utilização sustentável dos recursos hídricos, tornando-se necessário desenvolver acções que não só assegurem o bom estado das águas como também promovam a melhoria da sua qualidade, de forma a atender aos múltiplos valores ambientais e patrimoniais daqueles recursos (Guerreiro & Pereira, 2002). Neste sentido, têm vindo a ser desenvolvidas várias ferramentas legislativas relativas à

protecção e gestão das águas, e à prevenção dos riscos para a saúde humana e para o ambiente, ao nível da União Europeia. Destacam-se as seguintes:

- Directiva **2000/60/CE** (Directiva-Quadro da Água), que estabelece um quadro de acção comunitária no domínio da política da água, com o objectivo de estabelecer um enquadramento para a protecção das águas de superfície interiores, das águas de transição, das águas costeiras e das águas subterrâneas, que evite a continuação da degradação e proteja e melhore o estado dos ecossistemas aquáticos; promova um consumo de água sustentável, baseado numa protecção a longo prazo dos recursos hídricos disponíveis; vise uma protecção reforçada e um melhoramento do ambiente aquático; assegure a redução gradual da poluição das águas subterrâneas e evite a agravação da sua poluição; e contribua para mitigar os efeitos das inundações e secas. Esta Directiva inclui uma lista de substâncias prioritárias, que engloba vários pesticidas. Por sua vez, a Lei n.º **58/2005**, de 29 de Dezembro, aprova a Lei da Água, transpondo para a ordem jurídica nacional a Directiva n.º 2000/60/CE, e estabelece as bases e o quadro institucional para a gestão sustentável das águas.
- Directiva **98/83/CE**, relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano, que tem por objectivo proteger a saúde humana dos efeitos nocivos resultantes de qualquer contaminação da água destinada ao consumo humano, assegurando a sua salubridade e limpeza. Define os valores paramétricos de pesticidas na água como 0,1 µg/L para um pesticida, e 0,5 µg/L para o total dos pesticidas. Por sua vez, o Decreto-Lei n.º **243/2001** transpõe para o direito interno a Directiva n.º 98/83/CE.
- Directiva **2006/118/CE**, relativa à protecção das águas subterrâneas contra a poluição e a deterioração. Estabelece medidas específicas, previstas na Directiva 2000/60/CE, para impedir e controlar a poluição das águas subterrâneas, que incluem critérios para a avaliação do bom estado químico das águas subterrâneas e a identificação de eventuais tendências significativas e persistentes para o aumento das concentrações de poluentes e ainda a definição dos pontos de partida para a inversão dessas tendências, tendo em conta a probabilidade de efeitos adversos nos ecossistemas aquáticos ou nos ecossistemas terrestres dependentes. Esta Directiva completa as disposições destinadas a prevenir ou limitar a introdução de poluentes nas águas subterrâneas já previstas na Directiva 2000/60/CE, e visa prevenir a deterioração do estado de todas as massas de águas subterrâneas. Por sua vez, o Decreto-Lei n.º **208/2008** estabelece o regime de protecção das águas subterrâneas contra a poluição e deterioração, transpondo para a ordem jurídica interna a Directiva n.º 2006/118/CE.

3.2 A cultura da vinha e os pesticidas

A cultura da vinha encontra-se expandida por todo o mundo. No entanto, a União Europeia é líder no mercado mundial do vinho em termos de área (cerca de 45% do total), de produção (60%), de consumo (60%), e também de comércio internacional, importação e exportação (MADRP, 2007). A área dedicada à cultura da vinha na EU-27 era, em 2007, aproximadamente 3,7 milhões de hectares, dos quais 6% pertencem a Portugal (Eurostat, 2008).

Actualmente, a cultura da vinha em Portugal é, em termos sócio-económicos, uma das mais importantes do país, ocupando quase 6,5% da superfície agrícola útil. A área total de vinha em Portugal é estimada em 222625 ha, dos quais 97% são de uva para vinho (INE, 2008). Portugal, por ser um país de clima maioritariamente mediterrâneo, possui condições bastante favoráveis ao cultivo da vinha, sendo esta uma cultura de grande importância e carga histórica no nosso país.

A cultura da vinha em Portugal, em 1993-94, consumiu cerca de 41% do mercado de produtos fitofarmacêuticos; mais de metade deste consumo deveu-se ao míldio e ao oídio (28,3%), e 10,1% foram utilizados na gestão das infestantes (ANIPLA, 1996). No que respeita à distribuição das vendas pelos três principais grupos de pesticidas, verifica-se que os fungicidas ocupam uma posição cimeira (73% do mercado de pesticidas em Portugal), seguidos dos herbicidas (13%), e dos insecticidas, com 8%. A elevada importância dos fungicidas em Portugal deve-se, em grande parte, ao seu uso na cultura da vinha, e em especial ao uso de enxofre, que, no período 1991-2000, foi responsável por cerca de 2/3 da quantidade de fungicidas vendidos (Batista, 2003). Este cenário pode ser ilustrado pelo Quadro 3.1.

Quadro 3.1- Quantidades de pesticidas aplicadas (t s.a.), por cultura, em Portugal, no período de 1992-1996 (EC & Eurostat, 2000)

Cultura	1992	1993	1994	1995	1996	Média
vinha	4799	6030	6727	6808	7208	6324
cereais	138	400	581	842	894	571
batata	358	476	704	639	618	559
fruteiras	406	434	492	407	421	432
Milho	271	263	336	382	455	341
hortícolas	194	244	301	323	369	286
citrinos	68	79	75	62	89	75
oleaginosas	12	8	43	42	29	27
beterraba	0	0	0	0	3	0,6

Tendo em conta a importância da vinha no nosso país, e o tradicionalmente elevado número de tratamentos com produtos fitofarmacêuticos a que esta é submetida todas as campanhas, trata-se de uma cultura que merece destaque.

4. PESTICIDAS NA ÁGUA A NÍVEL MUNDIAL, NA EUROPA E EM PORTUGAL

Apesar de se terem reconhecido os riscos ambientais inerentes aos pesticidas relativamente cedo, a ocorrência de pesticidas nas águas foi detectada mais tarde. Uma das primeiras referências acerca da detecção de pesticidas, que não organoclorados, nas águas subterrâneas foi apresentada por Richard e colaboradores, em 1974 (Funari *et al.*, 1995). Desde o início dos anos 80, o número de pesticidas detectados aumentou significativamente (Funari *et al.*, 1995), em parte devido à intensificação dos estudos de monitorização e aos avanços verificados nas metodologias analíticas (Mandl *et al.*, 1994; Silva-Fernandes, 1991). Também uma completa base de dados foi compilada pela USEPA (*U. S. Environmental Protection Agency*) que, embora tenha sido publicada em 1992, compilava dados acerca de 45 estados americanos, desde 1971 a 1991 (Ritter, 2001). Silva (1998) e Batista (2003) nomeiam diversos estudos de monitorização, nos anos 80 e 90, na Europa, Canadá, EUA, Austrália e Israel.

De todos os grupos de pesticidas, os herbicidas são os mais frequentemente detectados nas águas subterrâneas (Funari *et al.*, 1995; Ritter, 2001), facto que já foi anteriormente justificado no ponto 3. Num estudo baseado na monitorização de águas subterrâneas de 12 estados americanos, em 1992, o herbicida atrazina foi detectado em 43% das amostras, em concentrações acima do limite de detecção de 0,005 µg/L, bem como a simazina e o metolacoloro, que estavam presentes em 10% das amostras (Ritter, 2001). A monitorização de águas subterrâneas de diferentes países, efectuada entre 1987 e 1993 (Funari *et al.*, 1995) indica 32 herbicidas detectados em amostras de água subterrânea, dos quais 29 estavam presentes em concentrações superiores a 0,1 µg/L. Neste estudo, as triazinas foram o grupo químico de pesticidas detectado com maior frequência, destacando-se a atrazina, a simazina, a metribuzina e a cianazina. Na Califórnia, durante o período 1992-1994, Dubrovsky *et al.* (1995) referenciaram a presença de simazina em 8% das amostras de água subterrânea provenientes de explorações vitícolas, em níveis que alcançavam os 0,28 µg/L; a frequência de detecção de atrazina foi semelhante, embora em níveis máximos de 0,056 µg/L.

Mais recentemente, Hildebrandt *et al.* (2008) revelaram os resultados de um estudo acerca do impacto dos pesticidas utilizados na vinha, num cenário de viticultura intensiva no norte de Espanha. Esse estudo debruçou-se principalmente no impacto das triazinas, tanto em águas superficiais como subterrâneas, durante o período de 2000-2001. Foi verificado que um total de 89% das amostras, revelava, pelo menos, um dos pesticidas pesquisados (simazina, atrazina, terbutilazina, metalaxil, metolacoloro, e alguns metabolitos destas substâncias). No entanto, em 88% das amostras, o nível imposto pela UE de 0,1 µg/L não foi ultrapassado.

A evolução dos estudos de monitorização conduziu a uma crescente preocupação, nomeadamente com o problema da contaminação da água subterrânea (Batista *et al.*, 1998). Também em Portugal se fez sentir essa tendência. Alguns estudos pioneiros começaram desde o início da década de 90, com Cerejeira (1993) a aprofundar a dinâmica da atrazina no solo e a sua presença em águas subterrâneas, na Zona Agrária da Chamusca, seguida por vários estudos, igualmente em áreas agrícolas de milho (Cerejeira, 1995a,b; Batista, 1996; Moura, 1996). Nos anos

que se seguiram, os estudos alargaram-se a outras culturas, onde se inclui a vinha, e também a outras moléculas pesticidas (Batista *et al.*, 1998; Batista, 2003; Cerejeira *et al.*, 2000; Silva, 1998). Num estudo de Batista e colaboradores (1998), conduzido nas zonas do Ribatejo e Oeste, foram detectados resíduos dos herbicidas alacloro, atrazina, metolacloro, metribuzina e simazina, tendo sido doseados níveis máximos de 4,59 µg/L, 0,60 µg/L, <0,05 µg/L, 0,22 µg/L e 0,35 µg/L, respectivamente.

Tendo em conta um outro estudo realizado por Silva (1998), nas áreas agrícolas do Ribatejo e Oeste onde a cultura da vinha estava presente, em amostras de água subterrânea para consumo humano, foram doseados níveis de simazina em cerca de 87% das colheitas.

Num estudo desenvolvido por Batista (2003) no Ribatejo e Oeste e na Beira Litoral, no período de 1996-2000, foram detectados em águas subterrâneas alguns pesticidas, entre os quais os seguintes, que na altura, estavam homologados para a cultura da vinha: simazina, terbutilazina, clorpirifos, α -endossulfão e β -endossulfão, com níveis máximos de 0,43 µg/L, <0,05 µg/L, <0,05 µg/L, 1,43 µg/L e 0,69 µg/L, respectivamente. Nesse mesmo estudo, foi também verificada uma maior frequência de detecção do herbicida simazina (51%), quando as captações analisadas se encontravam num raio de 500m de áreas com a cultura da vinha e/ou fruteiras, comparativamente às zonas onde estas culturas não estavam presentes (23%).

Melo (2005) realizou um estudo de avaliação do impacte da utilização de pesticidas na cultura da vinha, sob a qualidade da água subterrânea, superficial e sedimentos, num ecossistema vitícola no Alentejo. A frequência de detecção de pesticidas e/ou metabolitos em água subterrânea e superficial foi 17% e 80%, respectivamente, sendo a simazina o pesticida mais frequentemente detectado e em maiores concentrações, com um valor máximo de 0,78 µg/L (água subterrânea) e 0,82 µg/L (água superficial). Também o herbicida terbutilazina foi detectado, ocorrendo apenas em amostras de água subterrânea, com níveis máximos de 0,18 µg/L. Mais recentemente, Pucarinho (2007) desenvolveu, em 2006, um estudo com objectivos semelhantes, conduzido também num ecossistema vitícola da região do Alentejo. Nas amostras de água colhidas neste estudo, foram detectados os herbicidas simazina e terbutilazina, em concentrações máximas de 0,07 e 2,27 µg/L, respectivamente. No total das amostras analisadas, 50% revelaram a presença de pelo menos um pesticida.

Pela análise de vários estudos, incluindo os anteriormente referidos, verifica-se que os herbicidas são o tipo de pesticidas mais frequentemente detectados nas águas, quer subterrâneas quer superficiais, o que pode ser explicado recorrendo a aspectos relacionados com as propriedades físico-químicas, modo de aplicação e uso em geral destas substâncias. Os pesticidas detectados mais regularmente nos referidos estudos pertencem ao grupo das triazinas (atrazina, simazina, terbutilazina) e das acetanilidas (alacloro, metolacloro). Importa ainda referir a escassa existência de estudos acerca do impacte dos pesticidas na qualidade das águas conduzidos, especificamente, em cenários vitícolas do nosso país.

5. MINIMIZAÇÃO DA EXPOSIÇÃO DA ÁGUA A PESTICIDAS

Acerca da problemática do uso de pesticidas, Amaro (2003) destaca algumas preocupações: a contaminação dos recursos hídricos; os riscos para os consumidores de alimentos, através dos resíduos; os efeitos da exposição a resíduos na água, no solo e no ar; os riscos para os utilizadores de pesticidas, que muitas vezes os utilizam de forma inadequada; a dependência da agricultura em relação aos pesticidas; e a frequente, e em larga escala, utilização destes produtos.

Consciente dos riscos associados ao uso dos pesticidas, a União Europeia tem vindo a fomentar o uso sustentável dos pesticidas, que é definido pela Comissão Europeia (2001) como: “o uso dos pesticidas sem efeitos irreversíveis nos sistemas naturais e que não provoque efeitos agudos ou crónicos no Homem, animais e ambiente. O uso sustentável corresponde à máxima redução dos pesticidas, à restrição do uso ou à substituição dos mais perigosos e à adopção do princípio da precaução nas decisões da homologação dos pesticidas.”

Apesar de tudo o que tem sido feito para limitar os riscos associados à utilização de pesticidas, e para evitar efeitos indesejáveis, continuam a ser encontradas no ambiente (sobretudo no solo e nas águas) quantidades indesejadas de certos pesticidas, e a ser detectados em produtos agrícolas, teores de resíduos acima dos limites fixados. É, portanto, necessário reduzir, tanto quanto possível, os riscos dos pesticidas para as pessoas e para o ambiente, minimizando ou, se possível, eliminando a exposição, e fomentando a investigação e o desenvolvimento de alternativas menos nocivas, incluindo alternativas não-químicas (CCE, 2006).

Assim, a Comissão Europeia apresentou uma Proposta de Directiva do Parlamento Europeu e do Conselho, que estabelece um quadro de acção a nível comunitário para uma utilização sustentável dos pesticidas, assente no desenvolvimento da **Estratégia Temática do Uso Sustentável dos Pesticidas**, que, por sua vez, visa alcançar cinco objectivos (CCE, 2006):

- A minimização dos perigos e riscos da utilização de pesticidas para a saúde e para o ambiente;
- Um melhor controlo da utilização e distribuição de pesticidas;
- A redução dos níveis de substâncias activas prejudiciais, nomeadamente através da substituição das substâncias mais perigosas por alternativas mais seguras, incluindo alternativas não-químicas;
- O incentivo à adopção de práticas agrícolas com reduzida utilização de pesticidas ou sem recurso a pesticidas, nomeadamente através de uma maior sensibilização dos utilizadores, da promoção de códigos de boas práticas e da promoção da ponderação da eventual aplicação de instrumentos financeiros;
- A criação de um sistema transparente de acompanhamento e comunicação dos progressos realizados na consecução dos objectivos da estratégia, incluindo o desenvolvimento de indicadores adequados.

Em Portugal, esta temática está a ser acompanhada pelos Ministérios da Agricultura, Desenvolvimento Rural e das Pescas (MADRP) e do Ambiente, sendo coordenada pelo MADRP através da Direcção Geral de Agricultura e Desenvolvimento Rural (DGADR) (Neto, s.d.).

A Estratégia é composta por um número de medidas individuais, cujos impactes foram analisados ao nível económico, social, ambiental e de saúde pública (Santos, 2006), como ferramentas para o cumprimento dos objectivos referidos. Esse conjunto de medidas, com algumas novas e outras já em curso na UE, apresenta-se no Quadro 5.1.

Quadro 5.1- Objectivos e medidas preconizadas, pela União Europeia, na Estratégia Temática para o Uso Sustentável dos Pesticidas (Amaro, 2003; CCE, 2002)

Objectivo	Medida
1º Minimizar os perigos e os riscos para a saúde e o ambiente resultantes do uso de pesticidas	1.1 Planos nacionais para a redução dos perigos, dos riscos e da dependência da luta química 1.2 Redução dos riscos dos pesticidas - redução da poluição do ambiente aquático, nomeadamente pela definição de margens de segurança (Directiva 2000/60/CEE) - redução ou proibição nas áreas ambientais vulneráveis - proibição de tratamentos aéreos ou uso muito limitado e fiscalização 1.3 Melhorar o conhecimento dos riscos por: - monitorização da saúde dos utilizadores em casos de maior risco, como trabalhadores agrícolas e consumidores mais vulneráveis (crianças) e de alimentos (estudos epidemiológicos) - intensificação do programa de análise de resíduos - registo dos incidentes de intoxicação de trabalhadores agrícolas e outros casos - obtenção e análise de dados sobre os custos e os benefícios da luta química e de alternativas 1.4 Intensificação da investigação e do desenvolvimento sobre: - métodos mais seguros de aplicação de pesticidas - protecção integrada como componente da produção integrada - seguros relativos a prejuízos causados por inimigos das culturas - potenciais efeitos sinérgicos ou antagonistas de pesticidas - melhoria dos métodos de avaliação da toxicidade aguda e crónica dos pesticidas em relação a jovens e crianças
2º Melhorar a fiscalização do uso e da distribuição de pesticidas	2.1 Estatísticas anuais de produção, importação e exportação de pesticidas 2.2 Dados sobre o uso de pesticidas (quantidade por cultura, área e época de aplicação) 2.3 Reforço das inspecções do uso e distribuição dos pesticidas e retalhistas, vendedores e agricultores (Art. 17º Dec-Lei 94/98) 2.4 Sistema seguro de recolha, reutilização e destruição de embalagens de pesticidas 2.5 Sistema seguro de inspecção do material de aplicação dos pesticidas 2.6 Sistema obrigatório de sensibilização, formação e certificação de todos os utilizadores de pesticidas (agricultores, autoridades locais, trabalhadores, distribuidores, comerciantes e extensionistas)
3º Reduzir o número de substâncias activas perigosas, em particular através da substituição por substâncias alternativas mais seguras	3.1 Alteração da Directiva 91/414/CEE incluindo, entre outros aspectos, o princípio da substituição, ponderando os riscos de resistência aos pesticidas
4º Encorajar as culturas sem ou com reduzido uso de pesticidas	4.1 Promoção e desenvolvimento da produção integrada, agricultura biológica e luta biológica em casos específicos, como nas culturas de estufa e inclusão dos conceitos de protecção integrada nos códigos de boas práticas agrícolas 4.2 Impor penalidades a quem não cumprir, reduzindo ou cancelando as ajudas ou outros benefícios 4.3 Alargar a introdução de impostos sobre pesticidas 4.4 Harmonizar o IVA relativo a pesticidas que varia actualmente entre 3% e 25%
5º Estabelecer um sistema transparente de monitorização e relato dos progressos incluindo o desenvolvimento de adequados indicadores	5.1 Relatórios regulares sobre os Programas de redução dos riscos dos pesticidas 5.2 Desenvolvimento e adopção de adequados indicadores para monitorização e definição de alvos quantitativos

Carvalho (2000) defende que a implementação dos principais instrumentos de política, nomeadamente a homologação, a protecção integrada, a produção integrada e a agricultura biológica, assegurando-se, também, condições de segurança na aplicação, distribuição e comercialização de produtos fitofarmacêuticos, tudo isto, apoiado por uma fortíssima componente de

formação para técnicos e agricultores, necessita, para o seu sucesso, de um envolvimento de todos os intervenientes e uma estratégia de permanente divulgação dos conhecimentos obtidos.

Neste sentido, destacam-se alguns dos instrumentos legislativos que se consideram uma mais-valia no âmbito desta problemática.

- **Directiva 91/414/CEE** e a **Directiva-Quadro da Água (2000/60/CE)**, já anteriormente referidas nos pontos 2 e 3, respectivamente.
- **Política Agrícola Comum (PAC)**: desde 1992 que as suas várias reformas têm procurado reforçar a concorrência e a integração dos requisitos ambientais na PAC, nomeadamente através do reforço da política de desenvolvimento rural, em particular das medidas agro-ambientais, como o modo de produção biológico ou integrado, ou a redução da lixiviação dos agro-químicos para os aquíferos (Santos, 2005).
- **Decreto-Lei 187/2006** (*vide* ponto 2).

Perante este cenário, e depois de todas as medidas referidas no Quadro 5.1, resumem-se de seguida algumas medidas preconizadas para a redução do impacto dos pesticidas na saúde humana e no ambiente.

É urgente encorajar uma utilização racional e precisa dos pesticidas, que começa por uma criteriosa selecção de pesticidas a utilizar. Amaro & Couto (2001) defendem que, para tal, é indispensável conhecer não só a eficácia, persistência e custo do produto, mas também os seus efeitos secundários no que diz respeito a toxicidade para o Homem, animais e auxiliares, fitotoxicidade, e fenómenos de resistência, sem esquecer a problemática da contaminação do ambiente (água, solo, ar, e biota).

De facto, na selecção dos pesticidas devem ser ponderadas as suas características, devendo, também, ser consideradas as especificidades dos ecossistemas agrícolas (Batista *et al.*, 2006). A importância da utilização de modelos que avaliam o comportamento ambiental dos pesticidas, em particular o seu potencial de contaminação do compartimento água e, em especial, da água subterrânea, tem sido salientada (Cerejeira, 1993; Batista, 2003) uma vez que estes evidenciam quais as substâncias com maior afinidade para o compartimento água, e com maior potencial de lixiviação. Relativamente à época de aplicação dos pesticidas, salienta-se que estas devem ser realizadas com oportunidade. As aplicações próximas de períodos de precipitação e rega devem ser evitadas, uma vez que, nestas circunstâncias, os riscos de lixiviação são maiores (Batista *et al.*, 2006).

A redução do uso de pesticidas também pode ser conseguida, procedendo à aplicação dos mesmos apenas quando estritamente necessário, recorrendo à dose mínima com eficácia, e reduzindo as áreas a tratar (Amaro, 2003; Reichenberger *et al.*, 2007). Monteiro & Moreira (2004) salientam os bons resultados na gestão das infestantes, conseguidos com a combinação de doses reduzidas de herbicidas de pré-emergência, com herbicidas de pós-emergência, em algumas regiões vitícolas portuguesas.

As aplicações localizadas devem, sempre que possível, ser realizadas, de forma a evitar a pulverização do solo e possível arrastamento para reduzir o risco de contaminação da água subterrânea (Leão de Sousa *et al.*, 2007).

Amaro (2007) defende que a correcta e completa informação sobre as características toxicológicas e ecotoxicológicas dos pesticidas, nomeadamente as frases de risco e as frases de segurança, é da maior importância para o esclarecimento de técnicos e agricultores sobre a natureza dos riscos dos pesticidas e das medidas de segurança para os evitar, e que são indispensáveis para condicionar que o risco seja aceitável, sendo essencial a adequada selecção dos pesticidas para viabilizar o risco aceitável e o uso sustentável dos pesticidas. As recomendações e precauções que constam na rotulagem dos produtos fitofarmacêuticos, devem ser meticulosamente cumpridas.

São vários os estudos referidos por Reichenberger *et al.* (2007), relacionados com a utilização de zonas-tampão (*buffer strips*), e o seu papel eficaz na redução das contaminações das massas de água com pesticidas. Estas zonas enrelvadas, ou com outra cobertura vegetal, ao longo dos limites das parcelas e/ou das massas de água, podem ser relevantes na redução das contaminações por escoamento superficial (Popov *et al.*, 2006), embora devam ser tidos em conta aspectos como a constituição, dimensão e localização das zonas-tampão. Também algumas medidas, tomadas em culturas como a vinha, para limitar a erosão (e.g. enrelvamento da entrelinha), podem minimizar as contaminações por escoamento superficial (Reichenberger *et al.*, 2007). O mesmo autor refere, ainda, a importância da instalação de um bom sistema de drenagem.

Importa, também, que os utilizadores de pesticidas tenham em conta que a calibração e manutenção dos diversos materiais de aplicação destes produtos são parâmetros importantes, na medida em que só assim se consegue proceder a uma correcta aplicação dos mesmos, respeitando as doses recomendadas. Para isto, é necessário que o equipamento de aplicação esteja adaptado à cultura, à quantidade a aplicar e ao tipo de produto e, ainda, bem regulado e submetido a uma manutenção periódica cuidada (MADRP, 2000). Existem, também, vários equipamentos de aplicação, que podem diminuir as perdas de pesticidas, nomeadamente por *drift*, de que são exemplo os bicos anti-*drift*. Em pomares e vinhas, o equipamento de pulverização com sensores, que evita a pulverização entre plantas, pode reduzir o *drift* em 50% (Koch & Weisser, 2000; Schmidt, 2001). Melhorando a qualidade e a eficácia do equipamento de aplicação de pesticidas, e optimizando o momento de aplicação, os utilizadores podem obter o máximo de eficácia dos tratamentos e, ao mesmo tempo, minimizar os eventuais efeitos negativos na saúde humana e no ambiente. Reichenberger *et al.* (2007) referem, ainda, que embora as perdas por *drift* não estejam relacionadas com as propriedades do pesticida, são dependentes do tipo de formulação usada. Os adjuvantes, embora não tenham acção biológica, podem melhorar as características da calda, acentuando ou imprimindo determinadas características (e.g. agentes anti-*drift* ou espessantes; agentes anti-arrastamento; agentes penetrantes; agentes aderentes, entre outros) (Simões, 2005). Ainda no âmbito da aplicação dos produtos fitofarmacêuticos, também a agricultura de precisão, uma

abordagem ainda em desenvolvimento, apresenta elevado interesse, dado que se baseia nas necessidades específicas locais, dentro do campo agrícola (Cerejeira *et al.*, 2007).

As cortinas de abrigo ou quebra-vento, para além de melhorarem o microclima e diminuírem o impacto da erosão eólica, limitam, também, outros efeitos negativos decorrentes da acção do vento sobre as culturas (Ramos *et al.*, 2006). Podem contribuir para a redução do *drift*, embora este aspecto esteja bastante relacionado com o tipo de espécies plantadas (Reichenberger *et al.*, 2007). Num estudo de Ucar & Hall (2001), verificou-se que a percentagem de redução de *drift*, devida à presença de cortinas de abrigo, estaria entre 60 a 90%.

Um outro aspecto importante prende-se com a minimização de excedentes de calda, e a sua correcta eliminação. Devem ser efectuados os cálculos necessários para a preparação de um volume de calda adequado à dimensão da parcela a tratar, de modo a evitar excedentes. No caso de ser necessário proceder à sua eliminação, devem ser aplicados, depois de diluídos, em terreno com cobertura vegetal (MADRP, 2000), que não se destine ao consumo humano ou animal. Por sua vez, os resíduos de excedentes de produtos fitofarmacêuticos devem ser encaminhados para valorização ou eliminação pelos seus detentores através do recurso a sistemas de gestão de resíduos perigosos devidamente licenciados. Reichenberger *et al.* (2007) adianta que os procedimentos de enchimento e limpeza dos tanques de calda, que, muitas vezes, são responsáveis por contaminações pontuais, poderiam ser reduzidos, se vários agricultores partilhassem os equipamentos de aplicação.

No que respeita ao enquadramento legal dos resíduos de embalagens de produtos fitofarmacêuticos, estes são considerados, pela Lista Europeia de Resíduos, como resíduos perigosos. Neste sentido, e de acordo com o Decreto-Lei 187/2006, as embalagens que contiveram produtos fitofarmacêuticos devem ser submetidas a uma tripla lavagem, sendo as águas de lavagem utilizadas obrigatoriamente na preparação de calda, sendo de seguida completamente esgotadas do seu conteúdo, devidamente fechadas, inutilizadas, colocadas nos sacos de recolha, e entregues nos centros de recepção apropriados. Aí as embalagens serão encaminhadas para um sistema integrado de gestão de embalagens vazias de produtos fitofarmacêuticos. Em Portugal, esse sistema recebe a designação de VALORFITO, designação pelo qual é conhecido o Sistema Integrado de Gestão de Embalagens e Resíduos em Agricultura, que tem como objectivo a recolha periódica dos resíduos de embalagens primárias de produtos fitofarmacêuticos, e sua gestão final. O ciclo termina quando estas embalagens são encaminhadas para estações de tratamento, valorização energética e outras.

Um outro aspecto contemplado no Decreto-Lei 187/2006, refere-se à importância das condições de armazenamento das embalagens de pesticidas, de modo a evitar a ocorrência de derrames e outros acidentes. Os espaços dedicados ao armazenamento dos respectivos produtos devem estar devidamente fechados e identificados, devem ser secos e impermeabilizados, e situar-se a mais de 10 m de distância de poços, furos, nascentes, rios e ribeiras, valas ou condutas de drenagem. De qualquer modo, a aquisição de quantidades de pesticidas deve ser efectuada em

função das exigências dos tratamentos, de maneira a minimizar o armazenamento destes produtos (Batista *et al.*, 2006).

Amaro (1999) refere ainda a contribuição da adopção de sistemas de Protecção Integrada na redução dos riscos associados ao uso dos pesticidas em agricultura, na medida em que: reduz o recurso a pesticidas químicos e encoraja o uso de alternativas; fomenta a utilização de pesticidas de riscos reduzidos quando o tratamento com pesticidas é necessário; previne a ocorrência de ataques de inimigos das culturas através de melhor gestão da cultura e da manutenção dos recursos naturais; aumenta o conhecimento do agricultor sobre os inimigos das culturas e os ecossistemas. De salientar que a Protecção Integrada é uma componente importante da Produção Integrada e da Agricultura Sustentável em geral. No entanto, a prática da Protecção Integrada de qualidade só será possível se os agricultores tiverem conhecimentos adequados sobre os principais inimigos das culturas, as técnicas de estimativa de risco, os meios de protecção, as características dos pesticidas e do material de aplicação a utilizar e a tomada de decisão, que deverá atender aos condicionalismos dos ecossistemas agrícolas (Batista, 2003).

Muitas destas medidas mais facilmente se tornarão realidade, se houver um esforço para melhorar o comportamento dos utilizadores de pesticidas, muitas vezes responsáveis por vários tipos de utilizações incorrectas. Há que apostar na formação e consciencialização dos agricultores para toda a problemática envolvida na utilização de produtos fitofarmacêuticos, responsabilizando-os como utilizadores finais desses produtos. Batista (2003) evidencia a importância de cursos de formação específica, não só para os agricultores, mas também para técnicos, aplicadores de pesticidas, vendedores e distribuidores, e considera fundamental a transmissão de conhecimentos de Fitofarmacologia, Ecotoxicologia e Protecção Integrada, de modo a fomentar o uso racional e mais seguro, nomeadamente para o ambiente, desses produtos. Apenas com conhecimento multidisciplinar e adequado se garante a adequada selecção e aplicação dos pesticidas, assegurando não só a eficácia, mas também uma minimização dos efeitos secundários inerentes.

As carências de conhecimentos dos agricultores são agravadas pela escassa, e certamente insuficiente, fiscalização do uso de pesticidas pelos agricultores (Amaro, 2003). Evidencia-se a premência do reforço da fiscalização, em particular no que se refere à exigência de utilização de produtos homologados para as finalidades pretendidas e de acordo com as recomendações, precauções e restrições impostas pela homologação, designadamente no que respeita às doses, cuidados a ter na aplicação e na eliminação dos restos de calda e das embalagens vazias (Batista *et al.*, 2006). É, igualmente, imperativa a fiscalização adequada e eficiente das condições em que se processa a venda dos pesticidas, do funcionamento das associações, dos seus técnicos e da qualidade da Protecção e Produção Integrada (Amaro, 2003). Batista (2003) corrobora, defendendo que a ausência de uma fiscalização eficaz, no nosso país, não permite que se faça uma adequada gestão dos riscos dos pesticidas, o que conduz a um grande desperdício de trabalho e de custos, envolvidos na avaliação do risco (que se realiza no processo de homologação), e a uma inadequada protecção do ambiente. É fundamental que se congreguem esforços para o estabelecimento de uma fiscalização exigente, acompanhada de formação técnica de qualidade para apoio aos agricultores.

No que diz respeito à minimização da contaminação da água subterrânea em particular, Batista *et al.* (2006) sugerem algumas medidas que devem ser adoptadas. Há que ter atenção quando se preparam as caldas, de modo a evitar a contaminação directa das captações de água subterrânea, por retorno da água para o interior da captação, a qual deve estar equipada com válvulas anti-refluxo/válvulas desconectoras. As captações de água em funcionamento devem estar protegidas, e as abandonadas, seladas. A correcta gestão da água de rega, com o objectivo de reduzir ao mínimo a percolação em profundidade e as perdas de pesticidas por lixiviação, constitui, também, um objectivo de primordial importância. O sistema de mobilização do solo a adoptar também deve ser ponderado, tendo em conta parâmetros como a redução do uso de herbicidas, a manutenção ou aumento do teor de matéria orgânica no solo, e a melhoria da estrutura deste. Os sistemas de mobilização mínima ou não-mobilização podem ajudar a manter ou aumentar o teor de matéria orgânica e a melhorar a estrutura no solo. Contudo, pode também verificar-se um aumento do transporte de pesticidas em profundidade, através de fluxos preferenciais, devidos ao aumento da macroporosidade (Leão de Sousa *et al.*, 2007). Assim, os sistemas de mobilização a adoptar deverão ser sempre ponderados caso a caso.

É, também, de grande relevância o desenvolvimento de estudos que contribuam para a definição de adequadas redes de monitorização da qualidade da água subterrânea, no País, bem como a delimitação das zonas com maior vulnerabilidade deste compartimento a contaminações com pesticidas. Reichenberger *et al.* (2007) salienta, ainda, o interesse da aplicação de restrições em solos vulneráveis e/ou climas muito húmidos, e da optimização do momento de aplicação dos pesticidas.

É, assim, fundamental o desenvolvimento de sistemas de apoio à tomada de decisão, a implementar a nível nacional, e em particular nas áreas com maior susceptibilidade, para que a actividade agrícola possa contribuir para o desenvolvimento económico e social do País de forma compatível com a preservação da qualidade ambiental (Batista *et al.*, 2007; Cerejeira *et al.*, 2007).

6. AVALIAÇÃO DO IMPACTE AMBIENTAL DOS PESTICIDAS HOMOLOGADOS PARA A VINHA EM PORTUGAL ATRAVÉS DE ABORDAGENS PREDITIVAS

No âmbito deste trabalho, e com o objectivo de contribuir para a tomada de decisão no que diz respeito à selecção de meios de luta químicos e à sua adequada gestão, foram estudadas as substâncias activas homologadas para a cultura da vinha no nosso país (Anexo I).

Este estudo focou-se, numa primeira abordagem, na caracterização físico-química e de partição ambiental (6.1), bem como na respectiva avaliação da distribuição ambiental prevista (*PED-Predicted Environmental Distribution*) dos pesticidas, principalmente no que diz respeito ao compartimento água (6.2). Foi ainda avaliado o potencial de lixiviação das substâncias em estudo, através do cálculo de dois índices de lixiviação (6.3), permitindo uma identificação dos pesticidas com maior susceptibilidade de contaminação das águas subterrâneas. A acrescentar, as substâncias em estudo foram avaliadas, tendo em conta os potenciais efeitos tóxicos para abelhas, minhocas, aves, peixes, crustáceos, algas e mamíferos (6.4). Por fim, uma outra componente deste estudo consistiu na classificação do potencial risco ambiental derivado da utilização dessas mesmas substâncias, em três sistemas (solo epígeo e hipógeo, água superficial), através do cálculo de vários índices (6.5).

6.1 Caracterização físico-química e de partição ambiental

Quando um pesticida é utilizado, distribui-se pelos quatro grandes compartimentos ambientais: água, ar, solo e biota. O comportamento e distribuição ambiental de uma substância activa são função de várias propriedades físico-químicas da mesma (Bacci, 1994; Linde, 1994; Mackay *et al.*, 1997), bem como de alguns factores ambientais sobre essas propriedades (Cerejeira, 1993; Vighi & Di Guardo, 1995). Torna-se então possível, numa primeira abordagem, a utilização das propriedades físico-químicas, como uma ferramenta bastante útil na previsão da sua distribuição ambiental.

As principais propriedades de uma substância que influenciam o seu comportamento ambiental, principalmente no que diz respeito ao compartimento água, são descritas de seguida.

Solubilidade na água (S)

Refere-se à quantidade máxima de um composto que se dissolve numa determinada quantidade de água pura, geralmente à temperatura ambiente (20-25°C). Expressa-se usualmente em miligramas por litro (mg/L), e é um parâmetro bastante importante na avaliação da afinidade da substância para o compartimento água.

Pressão de vapor (P)

É a pressão exercida pelo vapor de uma substância em equilíbrio com a sua fase pura (líquida ou sólida), a uma dada temperatura. A unidade mais comum para este parâmetro é Pascal (Pa).

A pressão de vapor é, geralmente, utilizada como um indicador da velocidade a que um composto se vai evaporar, e se esse composto é ou não facilmente volatilizado e disperso por uma grande área (Linde, 1994).

Constante de Henry (H)

A constante da Lei de Henry (H), expressa geralmente em Pa m³/mol, é definida genericamente como sendo a razão entre a pressão de vapor e a solubilidade na água:

$$H = \frac{\text{pressão de vapor}}{\text{solubilidade na água}}$$

A constante de Henry pode ser assumida como um indicador da afinidade para o compartimento ar (Vighi & Di Guardo, 1995). Na sua forma adimensional, constitui o coeficiente de partição ar-água (K_{aw}).

Coeficiente de partição octanol-água (K_{ow})

O coeficiente de partição octanol-água define-se como sendo a razão entre a concentração do produto químico na fase de octanol, e a sua concentração na fase aquosa.

$$K_{ow} = \frac{\text{concentração na fase octanol}}{\text{concentração na fase aquosa}}$$

Dado que tanto a concentração do produto químico na fase de octanol como a concentração na fase aquosa são expressas em dimensão massa/volume, o valor de K_{ow} será adimensional.

Uma vez que o octanol simula o conteúdo lipídico dos organismos, o valor do K_{ow} exprime o grau de afinidade do pesticida com os lípidos. Assim, este parâmetro quantifica a lipofilidade de uma substância, assumindo-se como um indicador da capacidade dessa substância para atravessar membranas biológicas, e de se bioacumular nos organismos. Como tal, é normalmente utilizado como uma potencial medida da afinidade da substância para com o biota, embora seja dependente de alguns factores biológicos que afectam a absorção e excreção das substâncias dos organismos (Vighi & Di Guardo, 1995). Devido aos geralmente elevados valores de K_{ow}, utilizam-se habitualmente valores relativos ao logaritmo de K_{ow}.

Coeficiente de partição solo-água (K_d) e carbono orgânico-água (K_{oc})

Vighi & Di Guardo (1995) defendem que o coeficiente de partição carbono orgânico-água (K_{oc}) é geralmente assumido como um indicador da afinidade de uma substância química para com o compartimento solo. O coeficiente de partição solo-água (K_d) é definido por Linde (1994) como:

$$K_d = \frac{\text{concentração da substância no solo}}{\text{concentração da substância na água}}$$

e representa a quantidade de substância que fica adsorvida ao solo por quantidade de água. Deste modo, os valores para o K_d podem variar bastante porque a fracção de carbono orgânico (que é um

parâmetro que determina em grande parte a quantidade de pesticida que fica adsorvida ao solo), não é considerada na equação (Linde, 1994). Então, é possível definir um novo coeficiente de partição carbono orgânico-água (K_{oc}) do seguinte modo:

$$K_{oc} = \frac{K_d \times 100}{\% \text{ carbono orgânico}}$$

O K_{oc} é, usualmente, assumido como um índice de afinidade para o compartimento solo/sedimento (Pereira, 2003).

Persistência e Tempo de meia vida (DT_{50})

A persistência de um pesticida refere-se à sua resistência aos vários processos de degradação a que pode ser sujeito. O tempo de meia vida (DT_{50} - *Dissipation Time*) permite-nos avaliar a persistência de um composto, e é definido por Linde (1994) como o tempo que é necessário para que metade da concentração inicial do pesticida no campo, se degrade ou dissipe. É um parâmetro utilizado geralmente para indicar a estabilidade de uma substância química no ambiente.

A persistência depende dos vários processos de degradação a que o pesticida está sujeito, variando com as suas características intrínsecas e com o compartimento ambiental considerado, estando dependente das várias reacções de degradação como hidrólise, oxidação-redução, fotólise, biodegradação e volatilização, bem como da concentração a que o pesticida é aplicado (Linde, 1994; Batista, 2003). As condições climáticas (vento, chuva, temperatura e luminosidade), o tipo de pesticida e formulação, o tipo de substrato, e ainda o próprio crescimento da planta, são factores que influenciam a taxa de dissipação do pesticida (Cerejeira, 2007a).

De seguida apresenta-se o Quadro 6.1, onde, resumidamente, se classifica a potencial afinidade de um composto orgânico para os vários compartimentos ambientais no que diz respeito aos parâmetros anteriormente referidos, segundo critérios de Vighi & Di Guardo (1995).

Quadro 6.1- Afinidade das substâncias orgânicas para os compartimentos ambientais em função das principais propriedades físico-químicas e de partição (Adaptado de Vighi & Di Guardo, 1995)

Compartimento	ÁGUA	AR	SOLO	BIOTA ANIMAL
Afinidade	Solubilidade na água (S) g/L	Constante de Henry (H) Pa m ³ /mol	Coef. partição carbono orgânico-água (log K_{oc})	Coef. partição octanol- água (log K_{ow})
Muito elevada	> 1	> 10	< 5	> 5
Elevada	1 - 10 ⁻²	10 - 10 ⁻¹	5 - 4	5 - 3,5
Mediana	10 ⁻² - 10 ⁻³	10 ⁻¹ - 10 ⁻²	4 - 2	3,5 - 3
Baixa	10 ⁻³ - 10 ⁻⁵	10 ⁻² - 10 ⁻⁴	2 - 1	3 - 1
Muito baixa	< 10 ⁻⁵	< 10 ⁻⁴	< 1	< 1

Uma vez descritas algumas das principais propriedades de uma substância, torna-se fácil entender que estas influenciam a sua distribuição ambiental, de tal forma que se podem tornar uma ferramenta relevante numa primeira abordagem ao estudo do comportamento e impacte ambiental dos pesticidas.

No Anexo II apresentam-se os valores de algumas das propriedades físico-químicas e de partição das substâncias activas homologadas para a vinha, compilados a partir de bibliografia

especializada (Tomlin, 2006), tendo-se recorrido a algumas bases de dados disponíveis *online* (FOOTPRINT, 2008; NPIC, 2008) sempre que os dados em questão não estavam disponíveis na referência anteriormente indicada. Foram recolhidos dados relativos à massa molar (MM), ponto de fusão (PF), solubilidade na água (S), pressão de vapor (P), constante de Henry (H), coeficiente de partição octanol-água ($\log K_{ow}$), coeficiente de partição carbono orgânico-água (K_{oc}), meia vida no solo (DT_{50}) e a constante de ionização ácida (pKa) ou básica (pKb).

Tendo como base a classificação proposta por Vighi & Di Guardo (1995) que se encontra resumida no Quadro 6.1 anteriormente apresentado, reúnem-se, de seguida, no Quadro 6.2, algumas das substâncias activas homologadas para a cultura da vinha no nosso país, de acordo com a sua afinidade para a água e para o solo, por serem estas, duas importantes propriedades que influenciam o potencial de lixiviação das mesmas. Muito resumidamente, as substâncias com maior potencial de lixiviação serão, à partida, as que apresentam maior solubilidade na água e menor capacidade de adsorção ao solo. Neste contexto, destacam-se os fungicidas cimoxanil e metalaxil-M; os insecticidas azadiractina, metomil, tiametoxame e triclorfão; e os herbicidas cicloxidime, flazassulfurão e glufosinato de amónio.

Quadro 6.2- Pesticidas homologados para a vinha com “elevada” ou “muito elevada” afinidade para a água, e “baixa” ou “muito baixa” afinidade para o solo, numa avaliação preliminar do potencial de lixiviação dos mesmos, segundo a classificação de Vighi & Di Guardo (1995)

Afinidade para a água			
Fungicidas		Insecticidas	Herbicidas
Muito elevada > 1g/L	fosetil-alumínio metalaxil-M	metomil tiametoxame triclorfão	amitrol flazassulfurão glifosato glifosato (sal de amónio) glifosato (sal de isopropilamónio) glifosato (sal de trimetilsulfónio) glufosinato de amónio paraquato tiocianato de amónio
Elevada $1-10^{-2}$ g/L	benalaxil benalaxil-M cimoxanil ciprodinil cobre (sulfato) dimetomorfe famoxadona fenarimol fenehexamida flusilazol hexaconazol iprovalivarbe miclobutanil penconazol pirimetanil tebuconazol	azadiractina carbofurão malatião spinosade	cicloxidime diclobenil diurão linurão
Afinidade para o solo			
Muito baixa $\log K_{oc} < 1$		azadiractina	
Baixa $1 < \log K_{oc} < 2$	cimoxanil metalaxil-M propinebe (metaldeído)	carbofurão lufenurão metomil tiametoxame triclorfão	cicloxidime flazassulfurão glufosinato de amónio

NOTA: As substâncias a negrito, são as que apresentam elevada/muito elevada afinidade para a água, e baixa/muito baixa afinidade para o solo, simultaneamente. Serão estas, *a priori*, as substâncias com maior potencial de lixiviação.

6.2 Distribuição ambiental prevista através do cálculo do nível I do modelo de fugacidade de Mackay

Os modelos matemáticos podem ser bastante úteis numa abordagem predictiva do comportamento e destino ambiental das substâncias que são introduzidas nos ecossistemas. Tendo como base apenas algumas das propriedades intrínsecas das substâncias, permitem-nos, embora preliminarmente, prever a potencial distribuição ambiental das mesmas, sugerindo quais as substâncias a procurar, e a que compartimento ambiental se deve dedicar mais atenção em programas de monitorização de práticas agrícolas que pretendam ser económica e ambientalmente sustentáveis. Uma vez que estes modelos indicam o rumo do desenvolvimento da pesquisa, tanto no campo como no laboratório, contribuem para uma diminuição dos custos e esforços.

Têm sido vários os modelos matemáticos a serem desenvolvidos nos últimos anos, modelos estes que variam entre si nos seus objectivos, nas suas capacidades, utilidade e nível de complexidade. Um deles é o modelo de fugacidade de Mackay (Mackay *et al.*, 1997), que, sendo um dos modelos de análise compartimental mais utilizados, baseia-se na análise da partição de uma substância entre vários compartimentos ambientais, e no conceito de fugacidade, que representa a tendência de uma substância química para “escapar” de uma fase para outra (Mackay, 1991). Vighi & Di Guardo (1995) referem que este conceito, introduzido no início do século XX, é expresso em unidades de pressão (Pascal), já que pode ser interpretado como a pressão parcial exercida por um composto em cada meio. Quando o equilíbrio entre duas fases é atingido, a fugacidade é idêntica em ambos os meios.

A baixos níveis de exposição, correspondentes às concentrações ambientais, a fugacidade relaciona-se linearmente com as concentrações das substâncias químicas nos diferentes compartimentos (moles m^{-3}), através de uma constante de proporcionalidade, a capacidade de fugacidade (Z), expressa em $\text{moles m}^{-3} \text{ Pa}^{-1}$, que pode ser calculada para cada compartimento (Vighi & Di Guardo, 1995). A concentração num compartimento ambiental é então dada pela relação $C = Zf$, em que f (Pa) é a fugacidade do poluente no compartimento.

No referido modelo, a classificação em níveis I, II, III e IV é consequência da complexidade dos cálculos e das hipóteses envolvidas na formulação de cada nível. No nível mais simples, utilizado neste estudo (Nível I), a simulação da distribuição ambiental entre os vários compartimentos é efectuada assumindo que o sistema é fechado e se encontra em equilíbrio, e considerando apenas uma única emissão da substância química. Não são consideradas quaisquer reacções de degradação, processos de advecção, nem processos de transporte intermédios (e.g. sedimentação). Os dados de base (*inputs*) e os resultados (*outputs*) deste modelo (nível I) encontram-se reunidos no Quadro 6.3.

No nível II são considerados os processos de degradação, transporte e advecção nos vários compartimentos ambientais, permitindo-nos avaliar, não só as suas concentrações relativas em cada compartimento, mas também a persistência ou o tempo de residência da substância em análise. O

nível III do cálculo, parte do princípio que o sistema não se encontra em equilíbrio, mas sim num estado estacionário, e o valor de fugacidade pode ser diferente para cada compartimento (Froehner & Martins, 2008). Admite emissões repetidas ou contínuas, e requer muito mais dados de base (Cerejeira, 2007b). O nível IV é o mais complexo, descrevendo o comportamento da substância no ambiente em condições de não equilíbrio. Embora não requira mais dados de base que o nível III, necessita de cálculos mais elaborados, o que pode tornar difícil tanto a sua execução, como a respectiva interpretação (Vighi & Di Guardo, 1995).

Quadro 6.3 – Dados de base e resultados do Modelo de fugacidade de Mackay, Nível I

Dados de base	Resultados
<ul style="list-style-type: none"> Nome da substância química Massa molecular (MM) Temperatura Ponto de fusão (PF) Solubilidade na água (S) Pressão de vapor (P) Coefficiente de partição octanol-água ($\log K_{ow}$)² Quantidade emitida da substância (Kg) 	<ul style="list-style-type: none"> Fugacidade do sistema Coefficientes de partição da substância Valores de Z (capacidade de fugacidade) ($\text{mol/m}^3 \cdot \text{Pa}$) Concentrações (mol/m^3) e quantidades (mol) da substância, em cada compartimento ambiental

O ambiente avaliativo utilizado neste modelo é a unidade mundo (*“Unit World”*), um ambiente hipotético que, na aplicação dos níveis I e II, se encontra dividido em seis compartimentos: quatro primários (ar, água, solo e sedimentos) e dois secundários (sólidos suspensos e biota aquático-peixes) (Pereira, 2003). Com uma superfície de 1 km^2 na sua versão inicial, representava assim cerca de 1/500 000 000 do nosso planeta (Vighi & Di Guardo, 1995). No entanto, tornou-se evidente que seria mais útil considerar uma área de maior extensão, pelo que se alargou a superfície de 1 km^2 para $100\,000 \text{ km}^2$ ou 10^{11} m^2 , que é aproximadamente a área do Ohio, da Grécia e de Inglaterra (Batista, 2003).

Como a maioria dos modelos, o modelo de Mackay apresenta algumas limitações. Cerejeira (1993) refere que, sendo este um modelo avaliativo, e dada a complexidade e especificidade dos ambientes reais, onde as concentrações ambientais variam espacial e temporalmente e ocorrem numerosas reacções, é bastante complicada a reprodução dos mesmos num modelo. No nível I, o modelo de fugacidade descreve, então, o possível comportamento da molécula num ambiente normalizado, estático, onde a distribuição prevista é a atingida em equilíbrio, acabando por menosprezar todos os aspectos cinéticos e degradativos, característicos do comportamento de uma substância no ambiente. Uma outra limitação deste modelo é ainda apresentada por Cerejeira (1993): a biomassa vegetal terrestre, a maior parte (quantitativamente) da biomassa existente sobre a terra, é ignorada. Assim, para além dos seis compartimentos ambientais inicialmente considerados, outros autores (Calamari *et al.*, 1987) procederam à inclusão desse parâmetro no modelo, permitindo assim o cálculo da distribuição potencial na biomassa vegetal. Sendo evidente a importância do papel da biomassa vegetal no destino ambiental das substâncias químicas (principalmente no que diz respeito aos pesticidas, que contactam directa ou indirectamente com as plantas), a introdução deste compartimento revelou-se um contributo para o enriquecimento do mesmo.

² Para a aplicação do modelo a pesticidas do tipo 2, são requeridos, como dados de base, outros coeficientes de partição (*vide* Quadro 6.4)

Este modelo requer dados de base diferentes consoante o tipo de substância em questão. Mackay *et al.* (1996) classifica as substâncias em quatro tipos diferentes, consoante os valores da solubilidade na água e da pressão de vapor. A Figura 6.1 retrata graficamente essa classificação.

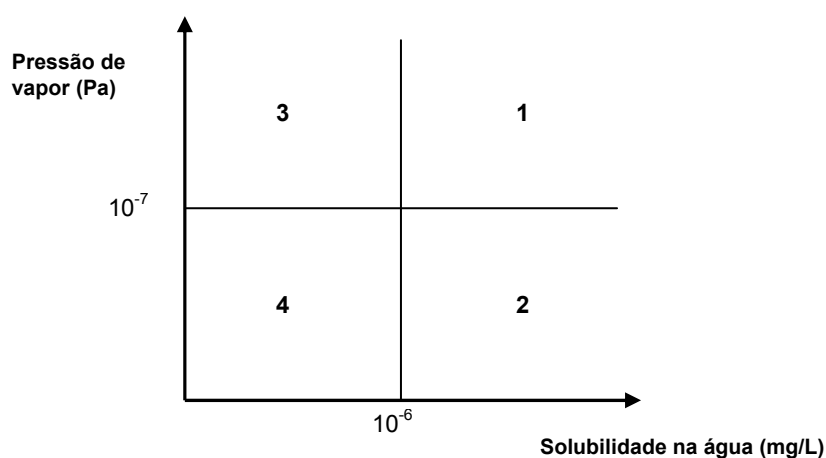


Figura 6.1 – Representação gráfica dos critérios de classificação dos compostos químicos (tipos de substâncias) (Adaptado de Mackay *et al.*, 1996)

Os pesticidas em análise neste estudo são, na sua maioria, de tipo 1, embora existam alguns que se encaixam na classificação de tipo 2. Existem, ainda, algumas substâncias que se encontram na transição entre tipo 1 e tipo 2, pelos seus valores de pressão de vapor e solubilidade na água se encontrarem nos limites entre esses dois tipos.

Para as substâncias do tipo 1 (com solubilidade na água e pressão de vapor superiores a 10^{-6} mg/L e a 10^{-7} Pa, respectivamente), os dados requeridos pelo modelo são os apresentados anteriormente no Quadro 6.3. Já para as substâncias do tipo 2, consideradas não voláteis, os dados de base requeridos pelo modelo não são tão directos, e precisam de ser previamente calculados, através de algumas propriedades intrínsecas das substâncias (Fig. 6.2). No Quadro 6.4 encontram-se reunidas as expressões que auxiliaram no cálculo desses mesmos coeficientes de partição.

Quadro 6.4- Expressões necessárias ao cálculo dos coeficientes de partição exigidos no cálculo do Nível I do Modelo de fugacidade de Mackay, para as substâncias do tipo 2

Coeficientes de partição		
Ar-água (adimensional)	$\frac{\text{Henry}}{8,314 \times 293,15}$	$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (constante dos gases perfeitos) $T = 293,15 \text{ K}$, ou 20°C Quando o valor de K_{oc} não estava disponível, calculou-se com recurso à expressão $0.41 \times K_{ow}$
Solo-água (L/kg)	$K_{oc} \times 0,02$	
Sedimento-água (L/kg)	$K_{oc} \times 0,04$	
Sólidos suspensos-água (L/kg)	$K_{oc} \times 0,2$	
Peixes-água (L/kg)	$K_{ow} \times 0,05$	
Aerossóis-água (adimensional)	$\frac{6000000}{\text{LiqVapPress}} \times \text{Coef. partição ar - água}$	$\text{LiqVapPress} = \frac{\text{Pressão de vapor}}{e^{\frac{6,79 \times (1 - \text{PontoFusão} + 273,15)}{293,15}}}$

Chemical Properties

Chemical Name: Specimen Type 1 New Chemical

Chemical Type: 1

Molar Mass (g/mol):

Data Temperature (°C):

Database Operations

Data for Type 1

Water Solubility (g/m³):

Vapour Pressure (Pa):

The Vapour Pressure required is that of the chemical in the state at the data temperature. For solids, the cooled liquid vapour pressure is also calculated.

Melting Point (°C):

Log Kow:

Chemical Properties

Chemical Name: Specimen Type 2 New Chemical

Chemical Type: 2

Molar Mass (g/mol):

Data Temperature (°C):

Database Operations

Partition Coefficients for Type 2

Air-Water (dimensionless):

Soil-Water (L/kg):

Sediment-Water (L/kg):

Suspended Particles-Water (L/kg):

Fish-Water (L/kg):

Aerosol-Water (dimensionless):

Figura 6.2 – Dados de base requeridos na determinação da distribuição potencial no ambiente das substâncias do tipo 1 (A) e 2 (B), com base no Modelo de fugacidade de Mackay, Nível I

Como já havia sido referido, neste estudo foi utilizada a metodologia de avaliação do potencial de partição ambiental através da aplicação do nível I do modelo fugacidade de Mackay³. Partiu-se do princípio que a quantidade de substância introduzida no sistema foi de 100000 Kg, como sugerido pelos autores. Os resultados da aplicação desse modelo para as substâncias activas homologadas para a cultura da vinha encontram-se reunidos no Anexo III.

Finizio *et al.* (2001) divide, em classes, os valores da distribuição ambiental prevista (PED) para os vários compartimentos ambientais, obtidos com a aplicação do modelo de fugacidade de Mackay (nível I). Esses intervalos de valores foram, posteriormente, classificados, de acordo com a afinidade das substâncias, para os vários compartimentos. Encontra-se, então, no Quadro 6.5, a

³ "Nível I, versão 3.0, 2004, Trent University, Canada", disponível online em <http://www.trentuniversity.ca/academic/aminss/envmodel/models/L1300.html>

referida classificação das substâncias, consoante a sua distribuição ambiental prevista, particularmente para os compartimento água e solo.

Quadro 6.5- Classificação da afinidade dos compostos químicos para os compartimentos água e solo, com base na divisão, por classes, de Finizio *et al.* (2001)

Classificação da afinidade para os compartimentos	PED (%) para a Água	PED (%) para o Solo
Muito baixa	< 1	< 0,1
Baixa	1 - 10	0,1 - 5
Média	10 - 50	5 - 10
Elevada	50 - 90	10 - 30
Muito elevada	≥ 90	> 30

Tendo em conta a classificação referida, apresentam-se, no Quadro 6.6, as substâncias homologadas para a vinha com afinidade “elevada” e “muito elevada”, para o compartimento água.

Quadro 6.6 - Substâncias activas homologadas para a cultura da vinha com afinidade elevada e muito elevada, para o compartimento água

Afinidade para a água	Fungicidas	Insecticidas	Herbicidas	Outros
Muito elevada >90%	<ul style="list-style-type: none"> carbendazime cimoxanil cobre (oxicloreto) cobre (óxido cuproso) fosetil-alumínio mancozebe metalaxil-M metirame 	<ul style="list-style-type: none"> azadiractina carbofurão metomil triclorfão 	<ul style="list-style-type: none"> flazassulfurão glifosato glufosinato de amónio tiocianato de amónio 	<ul style="list-style-type: none"> tiodicarbe
Elevada 50-90%	<ul style="list-style-type: none"> cobre (sulfato de cobre e cálcio-mistura bordalesa) dimetomorfe fenamidona iprovalicarbe miclobutanil pirimetanil propinebe 	<ul style="list-style-type: none"> hexatiazox imidaclopride malatião tiametoxame 	<ul style="list-style-type: none"> amitrol cicloxidime diclobenil diurão linurão 	

6.3 Potencial de lixiviação através do cálculo dos índices de lixiviação GUS e de Bacci & Gaggi

A lixiviação pode ser definida como um processo através do qual minerais dissolvidos ou em suspensão, fertilizantes ou outras substâncias existentes na camada superior do solo, são dissolvidas e transportadas pela água infiltrada (INETI, 2008).

Para avaliar, *a priori*, o potencial de contaminação da água subterrânea das substâncias activas presentes nos pesticidas homologados para a cultura da vinha, recorreu-se ao cálculo tanto do índice de lixiviação GUS (Gustafson, 1989), como do índice de Bacci & Gaggi (1993).

O índice de lixiviação GUS (*Groundwater Ubiquity Score*) é bastante útil na avaliação do potencial de lixiviação de uma substância química. Combinando, na sua fórmula, parâmetros relativos

à mobilidade e persistência da substância no solo, o índice de GUS pode ser obtido através do simples algoritmo:

$$\text{GUS} = \log_{10} \text{DT}_{50\text{Solo}} (4 - \log_{10} K_{oc})$$

Este índice permite uma comparação genérica das substâncias químicas, não considerando o seu uso nem as propriedades ambientais. A sua maior vantagem é a extrema simplicidade de aplicação e interpretação (Vighi & Di Guardo, 1995), utilizando apenas o coeficiente de partição carbono-orgânico-água (K_{oc}) e a meia-vida no solo (DT_{50}) como dados de entrada.

Gustafson (1989) classifica as substâncias, de acordo com o seu potencial de lixiviação, utilizando o critério apresentado no Quadro 6.7.

Quadro 6.7- Critérios de classificação do potencial de lixiviação dos pesticidas, de acordo com o índice de Gustafson (1989)

Índice de GUS	Classificação da substância
< 1,8	Não-lixiviável
1,8 – 2,8	De transição
> 2,8	Lixiviável

Vighi & Di Guardo (1995) referem que a validade do algoritmo extremamente simples do índice de GUS, foi confirmada através da aplicação de um modelo muito mais complexo, o GLEAMS (*The Groundwater Loading Effects of Agricultural Management System model*).

Um outro índice de lixiviação, desenvolvido por Bacci & Gaggi (1993), tem como base o “Surface Soil Model” de Mackay (1991), e permite o cálculo da fracção lixiviada dos pesticidas, considerando determinadas condições normalizadas. O índice de lixiviação de Bacci & Gaggi pode ser aplicado, tanto a substâncias não polares, como polares, através da selecção do coeficiente de partição apropriado, respectivamente entre o carbono orgânico e a água (K_{oc}), e entre a matéria mineral e a água (K_{pm}).

Os dados de entrada relativos às propriedades dos pesticidas necessários ao cálculo do índice são: o peso molecular, a solubilidade na água (g/m^3), a pressão de vapor (Pa), a polaridade da substância (necessária à selecção do coeficiente de partição apropriado- K_{oc} ou K_{pm}) e a meia-vida no solo (d). Este índice permite uma classificação das substâncias, segundo o critério apresentado no Quadro 6.8.

Quadro 6.8- Critérios de classificação do potencial de lixiviação dos pesticidas, de acordo com o índice de Bacci & Gaggi (Bacci, 1994)

Índice de Bacci & Gaggi	Classificação da substância
> 0,1	Lixiviável
0,099 – 0,01	De transição
< 0,01	Não-lixiviável

Como foi anteriormente referido, para avaliar o potencial de contaminação da água subterrânea das substâncias activas presentes nos pesticidas homologados para a cultura da vinha, calcularam-se os índices de lixiviação GUS e Bacci & Gaggi (este último com recurso ao programa informático GWBASIC). Os resultados encontram-se reunidos no Anexo IV.

No entanto, com a finalidade de tornar mais claros os resultados obtidos, a informação foi tratada, e o cruzamento dos resultados relativos ao cálculo de ambos os índices resultou nos gráficos apresentados nas Figuras 6.3, 6.4 e 6.5, respectivamente relativas aos fungicidas, insecticidas e herbicidas. Importa referir que, nas figuras anteriormente referidas, apenas se encontram as substâncias cujos resultados obtidos através do cálculo dos índices em questão, sugeriram maior potencial de lixiviação, por serem consideradas como “lixiviáveis” por, pelo menos, um dos índices referidos.

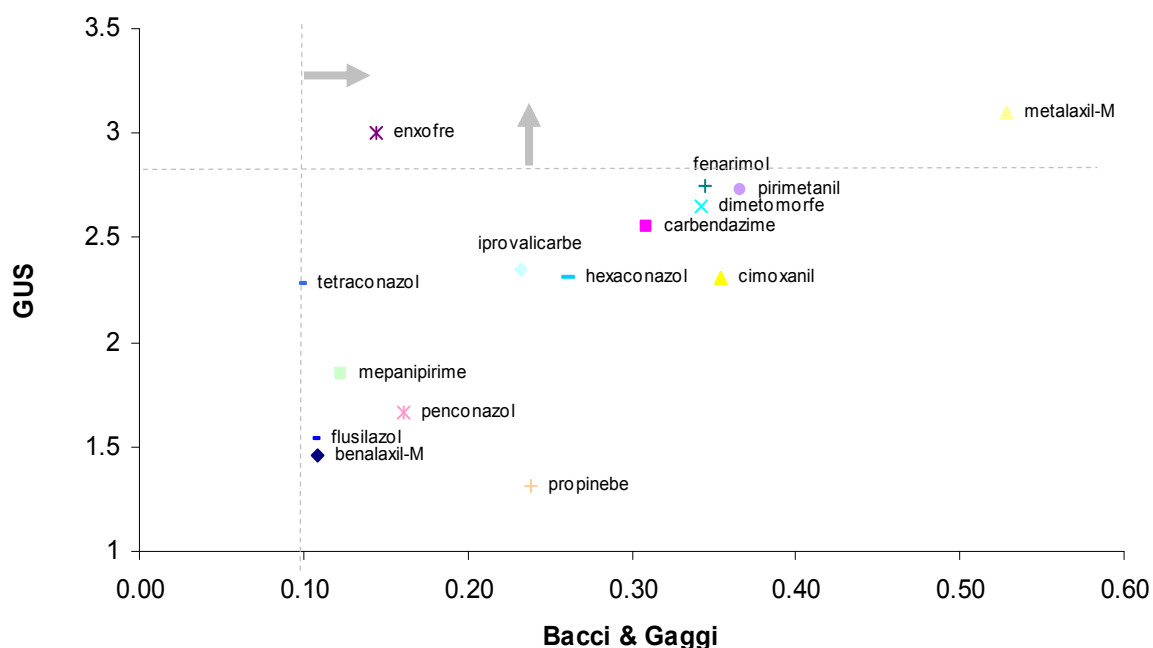


Figura 6.3 – Valores relativos aos índices de GUS e de Bacci & Gaggi, de algumas das substâncias **fungicidas** homologadas para a cultura da vinha. As rectas a tracejado e as setas delimitam a classificação “lixiviável” para ambos os índices, evidenciando as substâncias consideradas lixiviáveis pelos dois índices, simultaneamente.

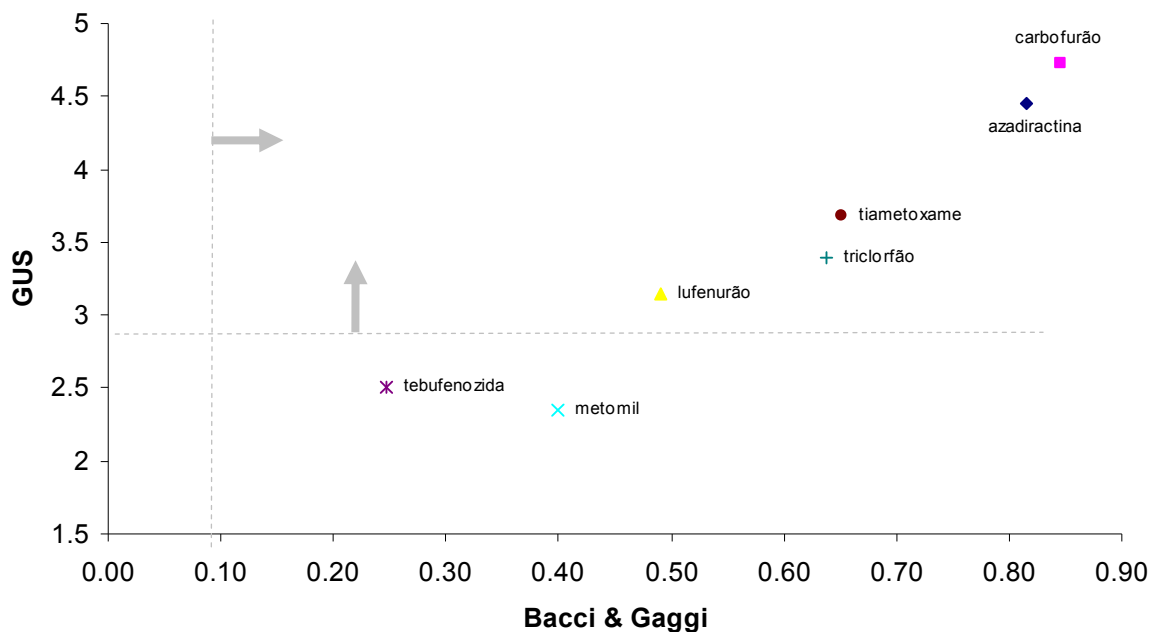


Figura 6.4 – Valores relativos aos índices de GUS e de Bacci & Gaggi, de algumas das substâncias **insecticidas** homologadas para a cultura da vinha. As rectas a tracejado e as setas delimitam a classificação “lixiviável” para ambos os índices, evidenciando as substâncias consideradas lixiviáveis pelos dois índices, simultaneamente.

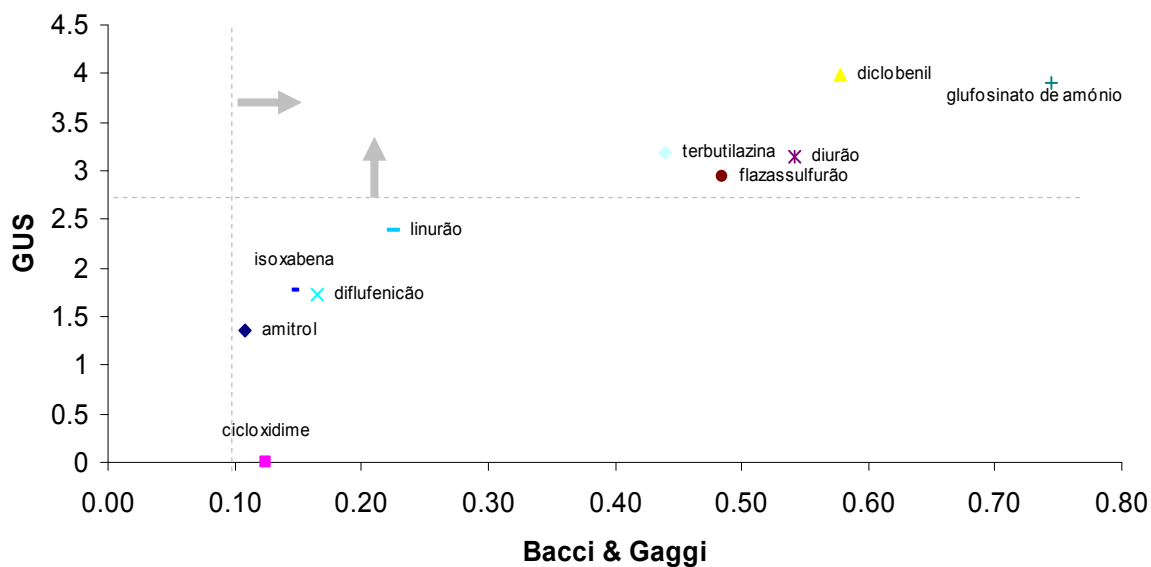


Figura 6.5 – Valores relativos aos índices de GUS e de Bacci & Gaggi, de algumas das substâncias **herbicidas** homologadas para a cultura da vinha. As rectas a tracejado e as setas delimitam a classificação “lixiviável” para ambos os índices, evidenciando as substâncias consideradas lixiviáveis pelos dois índices, simultaneamente.

Nas Figuras 6.3, 6.4 e 6.5, apresentam-se as substâncias que são consideradas “lixiviáveis”, tanto pelo índice de GUS, como pelo índice de Bacci & Gaggi. No entanto, ao impor os limites da classificação “lixiviável” para os dois índices considerados, evidenciam-se, graficamente, as substâncias classificadas como “lixiviáveis” por ambos. Nos fungicidas, destacam-se o enxofre e o metalaxil-M. Quanto aos insecticidas, evidenciam-se as substâncias azadiractina, carbofurão,

lufenurão, tiametoxame e triclorfão. Relativamente aos herbicidas, refere-se o diclobenil, diurão, flazassulfurão, glufosinato de amónio e terbutilazina.

De modo a tentar relacionar o potencial de lixiviação com a afinidade para os compartimento água e solo, resumem-se, no Quadro 6.9, as substâncias classificadas como “lixiviáveis” pelos índices de GUS e de Bacci & Gaggi calculados, a sua afinidade para os compartimentos água e solo, e respectivas classificações (de acordo com os critérios anteriormente apresentados no Quadro 6.5).

Quadro 6.9- PED's para a água e solo e respectiva classificação, das substâncias consideradas como lixiviáveis, de acordo com os valores dos índices de GUS e de Bacci & Gaggi calculados

Afinidade para a água			Afinidade para o solo	
<u>Fungicidas</u>	PED (%)	Classificação	PED (%)	Classificação
enxofre	21,9	Baixa	0,03	Muito Baixa
metalaxil-M	95,6	Muito Elevada	4,34	Baixa
<u>Insecticidas</u>				
azadiractina	98,9	Muito Elevada	1,08	Baixa
carbofurão	97,1	Muito Elevada	2,85	Baixa
lufenurão	0,83	Muito Baixa	96,9	Muito Elevada
tiametoxame	86,6	Muito Elevada	13,1	Elevada
triclorfão	99,8	Muito Elevada	0,24	Baixa
<u>Herbicidas</u>				
diclobenil	59,1	Média	26,2	Elevada
diurão	60,9	Elevada	38,2	Muito Elevada
flazassulfurão	99,9	Muito Elevada	0,08	Muito Baixa
glufosinato de amónio	99,9	Muito Elevada	0,11	Baixa
terbutilazina	40,5	Média	58,1	Muito Elevada

Como se pode constatar, através da análise do Quadro 6.9, grande parte das substâncias activas lixiviáveis apresentam uma afinidade para a água elevada ou muito elevada, que contrasta com uma baixa ou muito baixa afinidade para o compartimento solo (metalaxil-M, azadiractina, carbofurão, triclorfão, flazassulfurão e glufosinato de amónio). No caso das substâncias lufenurão, diclobenil e terbutilazina, verifica-se o contrário: uma afinidade para a água de muito baixa a média, e elevada ou muito elevada afinidade para o compartimento solo. No entanto, para algumas substâncias, essas correlações não se verificam. É o caso do enxofre, tiametoxame e diurão.

6.4 Efeitos tóxicos para diversos organismos

Para uma primeira abordagem na avaliação dos potenciais efeitos tóxicos das substâncias activas homologadas para a vinha em Portugal, foi realizada uma recolha de dados ecotoxicológicos, referentes a grupos taxonómicos vulgarmente utilizados em ensaios biológicos, em bibliografia especializada (Tomlin, 2006) e numa base de dados disponível *online* (FOOTPRINT, 2008). Assim, encontra-se no Anexo V a compilação efectuada dessa mesma informação.

Os valores de toxicidade para aves encontram-se divididos em dois tipos: subcrónicos (através de uma dieta de cinco ou oito dias) ou agudos orais (administração simples). A toxicidade de

uma substância pode ser traduzida pelo valor de LC_{50} (*Lethal Concentration*) referente à concentração de pesticida na ração do animal, sendo expressa geralmente em termos de miligramas de substância, por quilograma de dieta (mg/Kg). Um outro parâmetro relativo à toxicidade de uma substância pode ser o LD_{50} (*Lethal Dose*), que se refere à quantidade dessa mesma substância administrada à ave por entubação e é normalmente expresso em termos de mg/Kg de peso vivo.

Quanto aos efeitos tóxicos para os organismos aquáticos, estes são normalmente expressos em termos de LC_{50} ou EC_{50} , para vários períodos de tempo, dependendo da espécie. Apresentam-se também, no Anexo V, os valores de toxicidade para peixes (em termos de LC_{50} para 96 horas), daphnias (expressos em LC_{50} ou EC_{50} para 48 ou 96 horas), e para algas (em termos de EC_{50} para 72, 96 ou 120 horas). Tendo também em conta os efeitos secundários que os pesticidas podem ter sobre outras espécies não visadas, foram ainda recolhidas informações para as abelhas (toxicidade oral e por contacto, expressos em LD_{50}) e para minhocas (em termos de toxicidade aguda- LC_{50}).

Relativamente à classificação dos pesticidas em termos da sua toxicidade para os diferentes organismos referidos, foram consideradas as classes ecotoxicológicas referidas em Linders *et al.* (1994), Kamrin (1997) e na Directiva 2001/59/EC, relativa à classificação, embalagem e rotulagem de substâncias perigosas (Quadro 6.10). Os resultados dessa classificação encontram-se no Anexo VI.

Quadro 6.10- Classificação ecotoxicológica dos compostos químicos de acordo com a sua toxicidade para diferentes organismos (EC, 2001; Kamrin, 1997; Linders *et al.*, 1994).

EC, 2001			
Classificação	PEIXES LC_{50} (mg/L)	CRUSTACEOS EC_{50} (mg/L)	ALGAS EC_{50} (mg/L)
1 – muito tóxico	≤ 1	≤ 1	≤ 1
2 – tóxico	1 – 10	1 – 10	1 – 10
3 – perigoso	10 – 100	10 – 100	10 – 100
4 – sem classificação	>100	>100	>100

Classificação	Kamrin, 1997		Linders <i>et al.</i> , 1994	
	AVES LD_{50} (mg/kg pv)	AVES LC_{50} (mg/kg dieta)	ABELHAS LD_{50} (μ g/abelha)	MINHOCAS LD_{50} (mg/kg solo)
1 – altamente tóxico	< 10	< 50	< 0.1	<1
2 – tóxico	10 – 50	50 – 500	0.1 – 1	1 – 10
3 – moderadamente tóxico	50 – 500	500 – 1000	1 – 10	10 – 100
4 – ligeiramente tóxico	500 – 2000	1000 – 5000	10 – 100	100 – 1000
5 – muito ligeiramente tóxico	> 2000	> 5000	>100	>1000

Também recorrendo a bibliografia especializada (Tomlin, 2006) e a bases de dados *online* (AGRITOX, 2008; FOOTPRINT, 2008), foram recolhidos dados toxicológicos relativos às substâncias em estudo, no que diz respeito à toxicidade oral, cutânea e por inalação para mamíferos, bem como os respectivos níveis diários de ingestão ao longo da vida (ADI- *Acceptable Daily Intake*) e dose sem efeitos observáveis (NOEL- *No Observable Effect Level*). A compilação dessa informação encontra-se no Anexo VII.

6.5 Classificação do potencial risco ambiental em três sistemas (solo epígeo e hipógeo, água superficial)

Uma nova abordagem para avaliar quantitativamente o risco ambiental associado à utilização de produtos fitofarmacêuticos foi proposta por Finizio e colaboradores (2001). Foram desenvolvidos, por estes autores, diferentes índices que permitem a avaliação das várias substâncias activas no que diz respeito ao risco ambiental derivado da sua utilização, em vários sistemas ambientais, e em diferentes escalas de tempo e espaço. Como tal, procedeu-se ao cálculo desses mesmos índices, descritos de seguida. Importa referir que todos os aspectos aqui desenvolvidos se baseiam no trabalho de Finizio e colaboradores (2001).

A avaliação do risco é uma ferramenta cada vez mais utilizada na gestão da utilização dos produtos fitofarmacêuticos, para conhecer os potenciais efeitos no ambiente e nos organismos que não são alvo dos tratamentos. Para além disso, actualmente, a homologação de pesticidas em muitos países (i.e. UE) requer a avaliação de todos os seus efeitos potenciais no ambiente. No entanto, o critério utilizado actualmente para decidir a aceitabilidade do perigo ambiental, é geralmente baseado na razão toxicidade - exposição (TER - *Toxicity Exposure Ratio*), ou seja, a razão entre o *end point* toxicológico (dose letal média-LD₅₀, dose sem efeitos observáveis-NOEL) e a concentração ambiental prevista (PEC). O TER deve ser calculado para cada compartimento ambiental em risco (água subterrânea, água superficial, solo) de modo a estabelecer pontos críticos, sobre os quais é necessário obter mais informações. Por outro lado, o TER pode ser utilizado para estabelecer factores de segurança apropriados, que representem limites aceitáveis de risco para os diferentes compartimentos ambientais.

Neste âmbito, a Agência Italiana de Protecção Ambiental (ANPA: *Agenzia Nazionale Protezione Ambiente*) desenvolveu um projecto com o objectivo de estabelecer índices para os pesticidas em diferentes cenários ambientais, que se baseiam nas propriedades físico-químicas, toxicológicas e ecotoxicológicas, a partir das quais são estabelecidos valores que são combinados, de forma a estabelecer índices comparáveis. Estes índices são baseados no Anexo VI da Directiva 91/414/CEE, e consideram três ambientes diferentes (sistema solo epígeo e hipógeo, água superficial) num cenário de *worst case*, utilizando duas escalas de tempo (imediatamente após a aplicação do pesticida, e após um período médio).

No âmbito deste trabalho, para o cálculo dos índices, serão utilizados indicadores de exposição (dose máxima de aplicação- MRA, distribuição ambiental prevista- PED, bioacumulação- log K_{ow}, tempo de meia-vida no solo- DT₅₀) e de efeitos dos pesticidas (concentração efectiva média- EC₅₀, dose letal média- LD₅₀, concentração sem efeitos observáveis- NOEC) em vários organismos representativos dos três sistemas ambientais, de acordo com a Directiva 91/414/CEE.

Como procedimento geral para o cálculo dos índices, após a obtenção da PEC (utilizando modelos de diluição simples ou baseados no conceito de fugacidade, como o de Mackay, anteriormente descrito no ponto 6.2), procede-se ao cálculo dos TER's, utilizando dados de toxicidade

para alguns organismos seleccionados. No Quadro 6.11 encontra-se uma breve descrição dos vários índices calculados.

Quadro 6.11- Breve descrição dos índices PRISH-1, PRISH-2, PRIES-1, PRIES-2, PRISW-1, PRISW-2 e ERIP, calculados (Adaptado de Finizio *et al.*, 2001)

PRIHS-1 (Short-Term Pesticide Risk Index for the Hypogean Soil System)	<u>Índice de risco dos pesticidas para o sistema de solo hipógeo a curto prazo</u> Calcula o risco para os organismos do subsolo, imediatamente após uma aplicação de pesticida. Foram seleccionados, como organismos não-alvo representativos deste sistema, as minhocas, os artrópodes benéficos e os mamíferos.
PRIHS-2 (Long-Term Pesticide Risk Index for the Hypogean Soil System)	<u>Índice de risco dos pesticidas para o sistema de solo hipógeo a longo prazo</u> Este índice difere do PRIHS-1 na medida em que considera um período médio de tempo após a aplicação do pesticida, entrando assim em linha de conta a persistência da substância activa. No que diz respeito aos organismos considerados, aqui acrescentam-se os microrganismos.
PRIES-1 (Short-Term Pesticide Risk Index for the Epygean Soil System)	<u>Índice de risco dos pesticidas para o sistema de solo epígeo a curto prazo</u> Permite avaliar o risco para organismos não-alvo da superfície do solo, imediatamente após a aplicação do pesticida. São consideradas as abelhas, aves, artrópodes benéficos e mamíferos como organismos representativos deste sistema.
PRIES-2 (Long-Term Pesticide Risk Index for the Epygean Soil System)	<u>Índice de risco dos pesticidas para o sistema de solo epígeo a longo prazo</u> Difere do PRIES-1 na medida em que considera um período médio de tempo após a aplicação do pesticida, na avaliação do risco para os organismos representativos do solo epígeo. No que diz respeito aos organismos considerados, aqui acrescentam-se as plantas.
PRISW-1 (Short-Term Pesticide Risk Index for the Surface Water System)	<u>Índice de risco dos pesticidas para o sistema água superficial a curto prazo</u> Avalia o risco no sistema água superficial, imediatamente após a aplicação do pesticida. Foram seleccionados, como organismos representativos deste sistema, as algas, as daphnias e os peixes.
PRISW-2 (Long-Term Pesticide Risk Index for the Surface Water System)	<u>Índice de risco dos pesticidas para o sistema água superficial a longo prazo</u> Difere do PRISW-1 na medida em que considera um determinado período de tempo após a aplicação do pesticida.
ERIP (Environmental Risk Index for Pesticides)	<u>Índice de risco ambiental para pesticidas</u> Índice qualitativo geral, que fornece informação sobre todos os riscos ambientais provenientes do uso de pesticidas.

No Anexo VIII são apresentados os procedimentos necessários ao cálculo dos índices mencionados. Neste ponto, apresenta-se a classificação (segundo os critérios descritos no Quadro 6.12), correspondente aos resultados obtidos com o cálculo dos índices PRISH-1 e PRISH-2 (solo hipógeo), PRIES-1 e PRIES-2 (solo epígeo), PRISW-1 e PRISW-2 (água superficial) e o índice geral que contempla os três sistemas ambientais anteriormente, o ERIP (Quadro 6.13).

Quadro 6.12- Critérios de classificação dos índices PRISH-1, PRISH-2, PRIES-1, PRIES-2, PRISW-1, PRISW-2 e ERIP, quanto ao nível de perigo (Finizio *et al.*, 2001)

Nível de risco	PRIHS-1	PRIHS-2	PRIES-1	PRIES-2	PRISW-1	PRISW-2	ERIP
Negligenciável	≤5	≤5	≤5	≤5	≤5	≤5	≤10
Baixo	5 - ≤15	5 - ≤15	5 - ≤15	5 - ≤15	5 - ≤15	5 - ≤10	10 - ≤20
Médio	15 - ≤40	15 - ≤30	15 - ≤50	15 - ≤40	15 - ≤40	10 - ≤30	20 - ≤40
Elevado	40 - ≤60	30 - ≤50	50 - ≤70	40 - ≤70	40 - ≤80	30 - ≤60	40 - ≤60
Muito elevado	>60	>50	>70	>70	>80	>60	>60

Quadro 6.13- Classificação dos índices PRISH-1, PRISH-2, PRIES-1, PRIES-2, PRISW-1, PRISW-2 e ERIP, obtidos para as substâncias activas homologadas para a cultura da vinha

	PRISH-1	PRISH-2	PRIES-1	PRIES-2	PRISW-1	PRISW-2	ERIP
FUNGICIDAS							
azoxistrobina	BAIXO	ELEVADO	BAIXO	BAIXO	MÉDIO	MUITO ELEVADO	BAIXO
benalaxil	MÉDIO	MUITO ELEVADO	MÉDIO	BAIXO	MÉDIO	MUITO ELEVADO	MÉDIO
benalaxil-m	MÉDIO	MUITO ELEVADO	MÉDIO	MÉDIO	NEGLIGENCIÁVEL	MUITO ELEVADO	MÉDIO
carbendazime	---	---	---	---	ELEVADO	---	---
ciazofamida	BAIXO	ELEVADO	BAIXO	NEGLIGENCIÁVEL	MÉDIO	MUITO ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
cimoxanil	BAIXO	ELEVADO	BAIXO	NEGLIGENCIÁVEL	MÉDIO	ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
ciprodinil	MÉDIO	MUITO ELEVADO	BAIXO	MÉDIO	BAIXO	MUITO ELEVADO	MÉDIO
cobre (hidróxido)	BAIXO	ELEVADO	BAIXO	MÉDIO	---	---	NEGLIGENCIÁVEL
cobre (oxicloreto)	---	ELEVADO	BAIXO	---	ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL	---
cobre (óxido cuproso)	BAIXO	---	---	---	---	---	---
cobre (sulfato de cobre e cálcio)	BAIXO	MUITO ELEVADO	BAIXO	MÉDIO	---	---	BAIXO
cobre (sulfato)	---	---	---	MÉDIO	---	---	---
cresoxime-metilo	MÉDIO	ELEVADO	BAIXO	NEGLIGENCIÁVEL	MÉDIO	MUITO ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
dimetomorfe	MÉDIO	ELEVADO	BAIXO	MÉDIO	MÉDIO	MÉDIO	NEGLIGENCIÁVEL
dinocape	MÉDIO	MUITO ELEVADO	MÉDIO	MÉDIO	NEGLIGENCIÁVEL	MUITO ELEVADO	BAIXO
enxofre	---	---	---	---	NEGLIGENCIÁVEL	MUITO ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
espiroxamina	BAIXO	ELEVADO	BAIXO	MÉDIO	MÉDIO	NEGLIGENCIÁVEL	NEGLIGENCIÁVEL
famoxadona	BAIXO	MUITO ELEVADO	BAIXO	BAIXO	MÉDIO	MUITO ELEVADO	BAIXO
fenamidona	MÉDIO	MUITO ELEVADO	BAIXO	BAIXO	ELEVADO	MUITO ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
fenarimol	NEGLIGENCIÁVEL	---	BAIXO	BAIXO	NEGLIGENCIÁVEL	MUITO ELEVADO	BAIXO
fenebuconazol	BAIXO	ELEVADO	BAIXO	BAIXO	MÉDIO	MUITO ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
fenehexamida	MÉDIO	ELEVADO	BAIXO	NEGLIGENCIÁVEL	BAIXO	MUITO ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
fludioxonil	BAIXO	ELEVADO	BAIXO	BAIXO	BAIXO	MUITO ELEVADO	BAIXO
flusilazol	BAIXO	---	BAIXO	BAIXO	NEGLIGENCIÁVEL	MUITO ELEVADO	BAIXO
folpete	BAIXO	---	BAIXO	NEGLIGENCIÁVEL	MÉDIO	MUITO ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
fosetil-alumínio	MÉDIO	ELEVADO	BAIXO	NEGLIGENCIÁVEL	MÉDIO	MÉDIO	NEGLIGENCIÁVEL
hexaconazol	NEGLIGENCIÁVEL	ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL	BAIXO	NEGLIGENCIÁVEL	MUITO ELEVADO	BAIXO
iprovalicarbe	NEGLIGENCIÁVEL	---	NEGLIGENCIÁVEL	---	BAIXO	---	---
mancozebe	MÉDIO	ELEVADO	MÉDIO	NEGLIGENCIÁVEL	ELEVADO	ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
mepanipirime	BAIXO	MUITO ELEVADO	BAIXO	BAIXO	MÉDIO	MUITO ELEVADO	MÉDIO
metalaxil-m	MÉDIO	MUITO ELEVADO	MÉDIO	BAIXO	BAIXO	MÉDIO	NEGLIGENCIÁVEL
metirame	MÉDIO	MUITO ELEVADO	MÉDIO	BAIXO	MUITO ELEVADO	MUITO ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
miclobutanil	BAIXO	ELEVADO	BAIXO	BAIXO	BAIXO	MUITO ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
penconazol	NEGLIGENCIÁVEL	ELEVADO	BAIXO	BAIXO	NEGLIGENCIÁVEL	MUITO ELEVADO	BAIXO
piraclostrobina	BAIXO	MUITO ELEVADO	BAIXO	BAIXO	MÉDIO	MUITO ELEVADO	MÉDIO
pirimetanil	BAIXO	ELEVADO	BAIXO	MÉDIO	MÉDIO	MÉDIO	BAIXO
procimidona	BAIXO	---	BAIXO	NEGLIGENCIÁVEL	BAIXO	MUITO ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
propinebe	MUITO ELEVADO	---	MÉDIO	BAIXO	MÉDIO	MUITO ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
quinoxifena	BAIXO	---	BAIXO	---	MÉDIO	MUITO ELEVADO	MÉDIO
tebuconazol	BAIXO	ELEVADO	BAIXO	BAIXO	NEGLIGENCIÁVEL	MUITO ELEVADO	BAIXO
tetraconazol	BAIXO	---	BAIXO	BAIXO	BAIXO	MUITO ELEVADO	BAIXO
tolilfluanida	MÉDIO	MUITO ELEVADO	BAIXO	BAIXO	MÉDIO	MUITO ELEVADO	BAIXO
trifloxistrobina	BAIXO	ELEVADO	BAIXO	NEGLIGENCIÁVEL	MÉDIO	MUITO ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
zoxamida	BAIXO	ELEVADO	BAIXO	BAIXO	MÉDIO	MUITO ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL

	PRISH-1	PRISH-2	PRIES-1	PRIES-2	PRISW-1	PRISW-2	ERIP
INSECTICIDAS							
abamectina	MÉDIO	---	MÉDIO	---	MÉDIO	MUITO ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
acetato de (E7,Z9)-dodec-7,9-dien-1-ilo	---	---	---	---	---	---	---
acrinatrina	MÉDIO	ELEVADO	MÉDIO	BAIXO	---	MUITO ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
alfa-cipermetrina	MÉDIO	ELEVADO	MÉDIO	BAIXO	MÉDIO	MUITO ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
azadiractina	---	---	---	---	---	---	---
<i>Bacillus thuringiensis</i>	BAIXO	---	---	---	---	---	---
beta-ciflutrina	MÉDIO	ELEVADO	MÉDIO	NEGLIGENCIÁVEL	ELEVADO	MUITO ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
carbofurão	---	---	---	---	ELEVADO	---	---
ciflutrina	MÉDIO	ELEVADO	MÉDIO	BAIXO	MÉDIO	MUITO ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
cihexaestanho	---	---	BAIXO	---	---	---	---
cipermetrina	MÉDIO	---	MÉDIO	MÉDIO	MÉDIO	MUITO ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
clorpirifos	MÉDIO	ELEVADO	MÉDIO	MÉDIO	MÉDIO	MUITO ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
clorpirifos-metilo	---	---	---	---	MÉDIO	---	---
deltametrina	MÉDIO	ELEVADO	MÉDIO	BAIXO	MÉDIO	ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
dicofol	MÉDIO	ELEVADO	BAIXO	MÉDIO	MÉDIO	MUITO ELEVADO	BAIXO
enxofre	---	---	---	---	NEGLIGENCIÁVEL	---	NEGLIGENCIÁVEL
feneproximato	MÉDIO	---	BAIXO	---	MÉDIO	MUITO ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
fenoxicarbe	BAIXO	---	MÉDIO	---	NEGLIGENCIÁVEL	MUITO ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
flufenoxurão	BAIXO	BAIXO	BAIXO	BAIXO	MÉDIO	MUITO ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
fosalona	MÉDIO	---	MÉDIO	BAIXO	MÉDIO	MUITO ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
hexitiazox	BAIXO	---	BAIXO	---	MÉDIO	MUITO ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
imidaclopride	MÉDIO	BAIXO	MÉDIO	BAIXO	BAIXO	MUITO ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
indoxacarbe	BAIXO	BAIXO	BAIXO	BAIXO	BAIXO	MUITO ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
lambda-cialotrina	MÉDIO	ELEVADO	MÉDIO	BAIXO	MÉDIO	MUITO ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
lufenurão	BAIXO	MÉDIO	BAIXO	BAIXO	NEGLIGENCIÁVEL	MUITO ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
malatão	ELEVADO	MÉDIO	BAIXO	BAIXO	ELEVADO	MUITO ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
metomil	ELEVADO	ELEVADO	MÉDIO	BAIXO	ELEVADO	ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
metoxifenzida	BAIXO	MÉDIO	BAIXO	BAIXO	NEGLIGENCIÁVEL	MUITO ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
óleo mineral	---	---	---	---	---	---	---
óleo de verão	---	---	---	---	---	---	---
spinosade	BAIXO	BAIXO	MÉDIO	BAIXO	NEGLIGENCIÁVEL	MUITO ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
tau-fluvalinato	MÉDIO	ELEVADO	MÉDIO	---	---	---	---
tebufenozida	BAIXO	MÉDIO	BAIXO	BAIXO	NEGLIGENCIÁVEL	MUITO ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
tiametoxame	MÉDIO	---	MÉDIO	---	BAIXO	MÉDIO	NEGLIGENCIÁVEL
triclorfão	---	---	MÉDIO	---	ELEVADO	ELEVADO	---
HERBICIDAS							
amitrol	MÉDIO	BAIXO	BAIXO	BAIXO	BAIXO	ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
cicloxidime	NEGLIGENCIÁVEL	NEGLIGENCIÁVEL	NEGLIGENCIÁVEL	BAIXO	MÉDIO	ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
diclobenil	MÉDIO	MÉDIO	BAIXO	MÉDIO	BAIXO	ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
diflufenicão	BAIXO	BAIXO	BAIXO	MÉDIO	BAIXO	MUITO ELEVADO	BAIXO
diurão	MÉDIO	---	BAIXO	MÉDIO	MÉDIO	MÉDIO	NEGLIGENCIÁVEL
flazassulfurão	BAIXO	---	NEGLIGENCIÁVEL	---	ELEVADO	ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
fluazifope-P-butilo	NEGLIGENCIÁVEL	MÉDIO	NEGLIGENCIÁVEL	BAIXO	NEGLIGENCIÁVEL	MUITO ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
glifosato	ELEVADO	MÉDIO	MÉDIO	MÉDIO	MÉDIO	NEGLIGENCIÁVEL	NEGLIGENCIÁVEL
glifosato- sal de amônio	MÉDIO	---	---	---	---	---	---
glifosato-sal de isopropilamônio	BAIXO	---	---	---	---	---	---

	PRISH-1	PRISH-2	PRIES-1	PRIES-2	PRISW-1	PRISW-2	ERIP
glifosato(sal trimetilsulfónio)	BAIXO	---	NEGLIGENCIÁVEL	---	---	---	---
glufosinato de amónio	BAIXO	---	NEGLIGENCIÁVEL	BAIXO	MÉDIO	BAIXO	NEGLIGENCIÁVEL
isoxabena	BAIXO	MÉDIO	NEGLIGENCIÁVEL	ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL	MUITO ELEVADO	BAIXO
linurão	MÉDIO	---	BAIXO	MÉDIO	MÉDIO	MUITO ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
oxifluorfená	BAIXO	MÉDIO	NEGLIGENCIÁVEL	MÉDIO	---	---	NEGLIGENCIÁVEL
paraquato	MÉDIO	MÉDIO	BAIXO	---	---	---	---
pendimetalina	MÉDIO	MÉDIO	BAIXO	ELEVADO	---	MUITO ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
quizalofop-P-etilo	NEGLIGENCIÁVEL	BAIXO	NEGLIGENCIÁVEL	BAIXO	MÉDIO	MUITO ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
terbutilazina	MÉDIO	MÉDIO	BAIXO	ELEVADO	MÉDIO	MUITO ELEVADO	NEGLIGENCIÁVEL
tiocianato de amónio	MÉDIO	---	---	---	---	---	---
MOLUSCICIDAS							
metaldeído	MÉDIO	---	BAIXO	---	NEGLIGENCIÁVEL	MUITO ELEVADO	---
metiocarbe	MÉDIO	BAIXO	---	---	MÉDIO	MUITO ELEVADO	---
tiodicarbe	MÉDIO	---	---	---	ELEVADO	MUITO ELEVADO	---

(--) índice não calculado, devido à inexistência de dados de base

Da análise do Quadro 6.13, podem retirar-se algumas conclusões. Relativamente ao sistema ambiental solo hipógeo (PRISH-1 e PRISH-2), salienta-se o elevado e muito elevado risco, a médio-longo prazo, das substâncias fungicidas, apesar de, no momento após a aplicação do pesticida, o risco ser, geralmente, baixo. Quanto ao solo epígeo, decorrido algum tempo após a aplicação (PRIES-2), apenas alguns herbicidas apresentam risco elevado, como é o caso da isoxabena, da pendimetalina e da terbutilazina. Salienta-se, também, o elevado/muito elevado risco para a água superficial, da grande maioria das substâncias analisadas, qualquer que seja o tipo de pesticida, a médio-longo prazo (PRISW-2).

De acordo com o índice geral ERIP, o risco para os vários sistemas ambientais, anteriormente considerados individualmente, acaba por ser “diluído”, uma vez que a maior parte das substâncias activas em estudo apresentam um risco negligenciável ou baixo. Exceptuam-se algumas substâncias fungicidas, com risco médio: benalaxil, benalaxil-M, ciprodinil, mepanipirime, piraclostrobina, e quinoxifena.

Importa referir que, devido aos dados de base utilizados na elaboração dos índices, existe uma grande arbitrariedade na atribuição quantitativa de valores e pesos aos diferentes indicadores de exposição e efeitos. É, então, aconselhada pelos autores, a verificação da viabilidade destes índices com a sua aplicação a alguns pesticidas e avaliação da coerência dos resultados obtidos. Assim, os resultados apresentados no Quadro 6.13, poderão ser questionados.

7. AVALIAÇÃO DO IMPACTE DE PESTICIDAS SOBRE A QUALIDADE DOS RECURSOS HÍDRICOS EM ECOSISTEMAS VITÍCOLAS DA REGIÃO DO ALENTEJO

7.1 Material e Métodos

7.1.1 Caracterização da área de estudo

A região Alentejo situa-se no sul de Portugal, ocupando uma área geográfica de 27003,158km² (DRAAL, 2008). Esta província encontra-se subdividida em quatro unidades, designadas por Alto Alentejo, Alentejo Central, Baixo Alentejo e Alentejo Litoral.

A área de estudo insere-se nesta região, mais precisamente na sub-região do Alentejo Central, englobando vários concelhos do Distrito de Évora, mais precisamente Estremoz, Borba, Redondo e Reguengos de Monsaraz (Figura 7.1).

Com cerca de 7393 km² de área (GCE, 2008), o distrito de Évora é limitado a Norte pelos distritos de Santarém e Portalegre, a Leste por Espanha, a Sul pelo distrito de Beja e a Oeste pelo distrito de Setúbal.

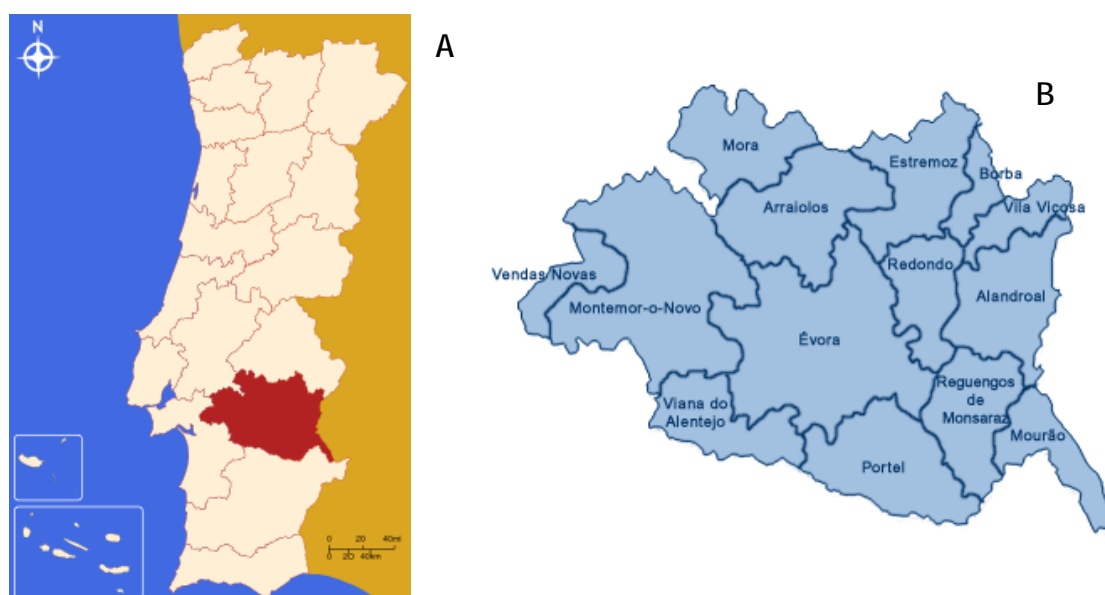


Figura 7.1- Enquadramento geográfico da área de estudo em Portugal (A), mais precisamente, no distrito de Évora (B) (AEP, 2004; Wikipédia, 2005)

7.1.1.1 Clima

Na região Alentejo, em geral, e segundo a classificação simples, o clima é temperado, quanto à temperatura média anual. Quanto à amplitude média de variação anual, o clima é oceânico numa estreita faixa litoral e moderado na parte restante da região. O clima é predominantemente húmido na metade oeste da região e predominantemente seco na outra metade, no que diz respeito à humidade relativa do ar. Quanto à precipitação, é considerado moderadamente chuvoso, com algumas excepções onde é semiárido. Assim, de acordo com a classificação de Köppen, o clima na região

Alentejo é mesotérmico húmido com estação seca no Verão, que é quente em quase toda a região (Csa) e pouco quente mas extenso (Csb) numa estreita faixa do litoral (CMR, 2006). Assim, de uma maneira geral pode afirmar-se que o clima na sub-região em estudo apresenta afinidades mediterrânicas e continentais, caracterizando-se pelo tempo seco e quente.

De acordo com o Plano Director Municipal do Concelho de Redondo, o ano pluviométrico desta área é tipicamente mediterrânico, com forte influência continental, caracterizado por um nítido período seco e um instável período chuvoso, registando precipitações médias anuais na ordem de 650-700 mm, ultrapassadas pela região da Serra de Ossa. O período seco decorre entre os meses de Junho a Setembro, sendo que o período chuvoso se baliza entre Novembro e Março (CMR, 2006).

Tendo em vista a caracterização climática mais restrita da região em estudo no que diz respeito à precipitação, foram recolhidos dados mensais de cinco estações meteorológicas representativas da área onde decorreu o presente estudo (Anexo IX), mais precisamente as estações do Alandroal, Azaruja (Évora), Estremoz, Reguengos e Santa Susana (Redondo). Foram efectuadas as médias dos dados recolhidos, e o resultado encontra-se graficamente apresentado na Figura 7.2.

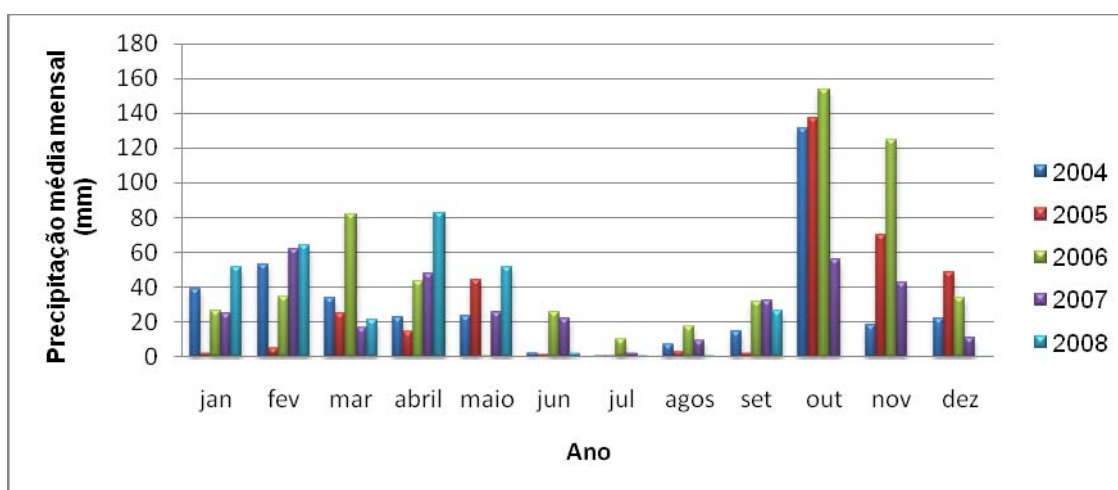


Figura 7.2- Precipitação média mensal na área de estudo, nos anos de 2004 a 2008

Como se pode verificar na Figura 7.2, comparativamente aos outros anos analisados, foi o ano de 2006 o mais chuvoso, embora ainda não existam, logicamente, dados relativos a todo o ano de 2008. Os meses mais chuvosos são, geralmente, Outubro e Novembro, que contrastam com Julho e Agosto, os meses mais secos.

7.1.1.2 Hidrogeologia e solos

A distribuição dos recursos hídricos subterrâneos em Portugal Continental está intimamente relacionada com as acções geológicas que moldaram o nosso território. A correspondência entre a distribuição e características dos aquíferos e as unidades geológicas, já tinha sido notada por diversos autores, tendo constituído a base para o estabelecimento, pelo INAG, de quatro unidades

hidrogeológicas, que correspondem às quatro grandes unidades morfo-estruturais em que o país se encontra dividido: Maciço Antigo, Orla Mesoceno-zóica Ocidental, Orla Mesoceno-zóica Meridional, e Bacia Terciária do Tejo-Sado (SNIRH, s.d.). Constituindo a base na qual se individualizam os diversos sistemas aquíferos, é possível observar-se na Figura 7.3 a distribuição das unidades hidrogeológicas em Portugal Continental.



Figura 7.3- Unidades hidrogeológicas de Portugal Continental (SNIRH, s.d.)

A região Alentejo pertence, na sua maioria, ao Maciço Antigo. São excepção a parte sul da bacia do Tejo e do Sado, e os depósitos terciários que cobrem a peneplanície nalguns locais (DRAAL, 2008).

O Maciço Antigo (Maciço Hespérico ou Ibérico) é a unidade geológica que ocupa a maior extensão em Portugal, sendo constituído, essencialmente, por rochas eruptivas e metassedimentares. As litologias correspondentes àqueles tipos de rochas, são designadas pelos hidrogeólogos por rochas cristalinas ou rochas duras, ou, ainda por rochas fracturadas ou fissuradas. Em termos gerais, podem considerar-se como materiais com fraca aptidão hidrogeológica, pobres em recursos hídricos subterrâneos. No entanto, desempenham um papel importante, tanto nos abastecimentos à população, como na agricultura. De facto, além de milhares de pequenas captações particulares, a maioria dos concelhos dispõe de grande número de captações de águas subterrâneas para abastecimento (Almeida *et al.*, 2000a). Como tal, embora sejam consideradas como impermeáveis, estas formações têm uma capacidade de armazenamento não desprezível (Batista, 2003). Ainda que o Maciço Hespérico seja caracterizado por uma relativa uniformidade, em termos hidrogeológicos, é possível considerar algumas sub-unidades, com características próprias e que correspondem às divisões geoestruturais daquele Maciço (Almeida *et al.*, 2000a).

Em termos globais, a região alvo deste estudo integra-se na zona de Ossa-Morena. A Serra d'Ossa emerge da peneplanície do Alentejo Central com declives bastante vigorosos, onde estão incluídos os tramos iniciais das bacias das Ribeiras de Tera, Lucefécit e Degebe, localizadas nos vales do interior do maciço montanhoso (CMR, 2006).

Dadas as suas características, o Maciço Hespérico não tem atraído muito a atenção dos hidrogeólogos, pelo que se trata de uma unidade ainda pouco estudada (Almeida *et al.*, 2000a). No entanto, importa referir que a região do Alentejo foi, nos últimos anos, objecto de estudo no âmbito do Projecto *Estudo dos Recursos Hídricos Subterrâneos do Alentejo (ERHSA)*.

No que diz respeito aos tipos de solo da região abrangida pelo presente estudo, após consulta da Carta de Solos com a Classificação dos solos de Portugal segundo os critérios do S.R.O.A. (Cardoso, 1974), pode concluir-se que, nessa zona, predominam os seguintes tipos de solos: solos mediterrânicos vermelhos de materiais não calcários e mediterrânicos vermelhos de materiais não calcários para barros, solos mediterrânicos pardos de materiais não calcários, e litossolos de clima sub-húmido e semi-árido.

A área em estudo é abrangida por várias Bacias Hidrográficas: Sado, Tejo e Guadiana, sendo nesta última que se insere a sua quase totalidade. A bacia hidrográfica do rio Guadiana abrange uma superfície total de 66 800 km², dos quais 55 220 (83%) pertencem a Espanha, e 11 580 (17%) a Portugal. A sua rede hidrográfica pode classificar-se como muito densa, apresentando, regra geral, as vertentes dos cursos de água, formas rectilínea ou complexa, e os vales encaixados (Anexo X). O rio Guadiana é o colector principal dos cursos de água do Alentejo Oriental, do território espanhol contíguo, e dos cursos de água da vertente NE da Serra do Caldeirão (INAG, 1999).

Dentro da Bacia Hidrográfica do Guadiana consideram-se vários sistemas aquíferos. No entanto, na área em estudo neste trabalho, apenas se considerou o sistema aquífero de Estremoz-Cano (Figura 7.4), devido à sua localização e vulnerabilidade. Este apresenta uma área de 187 km², e estende-se pelas bacias hidrográficas dos Rios Tejo e Guadiana, abrangendo os concelhos do Alandroal, Borba, Estremoz, Sousel e Vila Viçosa.

O sistema é constituído por dois aquíferos cársicos livres, um associado às formações dolomíticas e ao complexo vulcano-sedimentar de Estremoz, e outro que tem por base os calcários lacustres do Cano. O primeiro trata-se de um aquífero livre com um comportamento cársico, o segundo é um aquífero do tipo poroso livre.

As águas deste sistema aquífero são consideradas por Almeida e colaboradores (2000b) de fraca qualidade para consumo humano, e representam um perigo de salinização médio a alto e um perigo de alcalinização baixo, quando utilizadas para fins agrícolas. Caracterizado por águas muito mineralizadas e reduzida profundidade do nível freático, a vulnerabilidade deste sistema está associada, principalmente, às formações carbonatadas que se apresentam muito fracturadas e carsificadas, e também à ocupação urbana, agrícola e industrial (INETI, 2007).

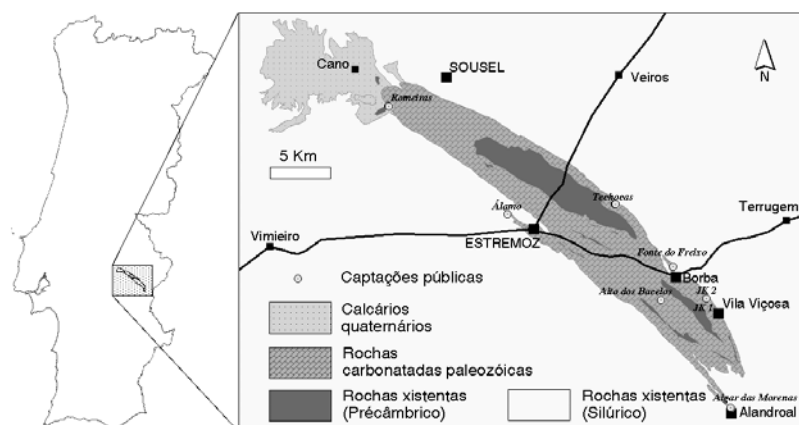


Figura 7.4- Enquadramento geográfico e hidrogeológico do sistema aquífero Estremoz-Cano (Midões, 2002)

7.1.1.3 Vulnerabilidade da água subterrânea

Como foi anteriormente referido, o único sistema aquífero enquadrado na área de estudo é o de Estremoz-Cano. A vulnerabilidade hidrogeológica deste aquífero pode ser analisada recorrendo a vários índices, entre os quais o índice DRASTIC (Aller *et al.*, 1987) e o índice EPNNA (INAG, 2001).

A vulnerabilidade é a maior ou menor capacidade de atenuação das camadas superiores do aquífero à passagem de poluentes. A vulnerabilidade intrínseca é definida através de características geológicas e hidrogeológicas, não se considerando por esse facto o factor antrópico. Já a vulnerabilidade específica considera, além das características intrínsecas do meio, algumas características específicas tais como a ocupação do solo ou o tipo de contaminante. O uso de ambas as vulnerabilidades na caracterização do aquífero à susceptibilidade à contaminação tem as suas vantagens e desvantagens (Mendes *et al.*, 2008).

De qualquer modo, a utilização de índices de vulnerabilidade intrínseca, de que é exemplo o DRASTIC, proposto por Aller e colaboradores em 1987, permite uma avaliação sistemática do potencial de contaminação da água subterrânea em qualquer condição hidrogeológica. A informação obtida por este método, ilustra o potencial relativo de contaminação da água subterrânea, baseado numa metodologia padrão (Batista, 2003).

Os mapas de vulnerabilidade à poluição são geralmente elaborados a partir do cruzamento de vários níveis de informação, aos quais podem ser atribuídos factores de ponderação em função da sua importância na contribuição para a vulnerabilidade do aquífero.

O índice DRASTIC corresponde ao somatório ponderado de 7 valores, correspondentes aos 7 parâmetros ou indicadores hidrogeológicos indicados no Quadro 7.1.

Quadro 7.1- Parâmetros ou indicadores hidrogeológicos considerados no método DRASTIC (Aller *et al.*, 1987)

1	Profundidade da zona não-saturada do solo	<i>Depth to the water table</i>
2	Recarga profunda de aquíferos	<i>Net Recharge</i>
3	Material do aquífero	<i>Aquifer material</i>
4	Tipo de solo	<i>Soil type</i>
5	Topografia	<i>Topography</i>
6	Impacto da zona não-saturada	<i>Impact of the unsaturated zone</i>
7	Condutividade hidráulica	<i>Hydraulic Conductivity</i>

Este índice permite integrar vários parâmetros caracterizadores do meio subterrâneo e da sua especificidade (Quadro 7.1). Cada parâmetro foi dividido em várias classes, que condicionam o potencial de contaminação, a cada uma das quais se atribuiu uma pontuação (correspondendo os valores mais elevados a uma maior vulnerabilidade), e a cada parâmetro foi atribuído um peso (os pesos maiores correspondem a uma maior importância) (Anexo XI). Tendo, então, esses parâmetros e pesos em conta, o índice de vulnerabilidade DRASTIC obtém-se através da seguinte expressão:

$$\text{DRASTIC} = P_{\text{esoD}} \cdot P_{\text{ontD}} + P_{\text{esoR}} \cdot P_{\text{ontR}} + P_{\text{esoA}} \cdot P_{\text{ontA}} + P_{\text{esoS}} \cdot P_{\text{ontS}} + P_{\text{esoT}} \cdot P_{\text{ontT}} + P_{\text{esoI}} \cdot P_{\text{ontI}} + P_{\text{esoC}} \cdot P_{\text{ontC}}$$

Importa referir que, na expressão acima apresentada, P_{eso} representa o peso correspondente a cada parâmetro, reflectindo a sua importância relativa na quantificação da vulnerabilidade. Já P_{ont} é referente à pontuação que lhe é atribuída consoante as características locais. Deste modo, tendo em conta os pesos atribuídos a cada parâmetro, descritos no Anexo XI, pode simplificar-se a expressão:

$$\text{DRASTIC} = 5 \cdot P_{\text{ontD}} + 4 \cdot P_{\text{ontR}} + 3 \cdot P_{\text{ontA}} + 2 \cdot P_{\text{ontS}} + P_{\text{ontT}} + 5 \cdot P_{\text{ontI}} + 3 \cdot P_{\text{ontC}}$$

O DRASTIC varia entre 23 e 226, sendo os valores mais altos indicadores de uma vulnerabilidade maior. No entanto, segundo Aller *et al.* (1987), valores dessa ordem de grandeza são raros, situando-se geralmente entre 50 e 200 (Lobo-Ferreira, 1998).

Para a elaboração de mapas de vulnerabilidade com base no modelo DRASTIC, Aller *et al.* (1987) dividiram o índice DRASTIC por classes e atribuíram-lhes um código de cores. Esse código encontra-se descrito no Quadro 7.2.

Quadro 7.2- Classes de vulnerabilidade do método DRASTIC (Aller *et al.*, 1987)

Índice DRASTIC	Cores
<79	violeta (classe de menor vulnerabilidade)
80-99	azul
100-119	anil
120-139	verde escuro
140-159	verde claro
160-179	amarelo
180-199	laranja
>200	vermelho (classe de maior vulnerabilidade)

De acordo com o método do índice DRASTIC, a vulnerabilidade à poluição das águas subterrâneas é tanto maior, quanto maior o índice. De acordo com Oliveira & Lobo-Ferreira (2003), estes aspectos relacionam-se, segundo o critério descrito no Quadro 7.3.

Quadro 7.3- Critérios de classificação, quanto à vulnerabilidade, de acordo com o método DRASTIC (Oliveira & Lobo-Ferreira, 2003)

DRASTIC	Classificação da vulnerabilidade
< 120	vulnerabilidade baixa
120-160	vulnerabilidade intermédia
160-199	vulnerabilidade elevada
> 199	vulnerabilidade muito elevada

O método DRASTIC PESTICIDE (Aller *et al.*, 1987) é derivado do precedente, tendo sido desenvolvido especificamente para este tipo de contaminantes, dada a importância atribuída às contaminações das águas subterrâneas com pesticidas. Foram modificados os factores de ponderação atribuídos aos parâmetros DRASTIC, tendo em conta os processos de atenuação dos pesticidas nos solos e na zona vadosa (Paralta *et al.*, 2001). As alterações notam-se nos parâmetros “Tipo de solo”, “Topografia”, “Impacto da zona não-saturada” e “Condutividade hidráulica”, pelo que a expressão para o cálculo do índice é a seguinte:

$$\text{DRASTIC} = 5.P_{\text{ontD}} + 4.P_{\text{ontR}} + 3.P_{\text{ontA}} + 5.P_{\text{ontS}} + 3P_{\text{ontT}} + 4.P_{\text{ontI}} + 2.P_{\text{ontC}}$$

Os pesos relativos dos parâmetros referidos foram deste modo alterados, de modo a reflectir a importância acrescida do tipo de solo e da topografia no transporte dos pesticidas.

Um outro tipo de índices são os baseados em classificações litológicas. Como exemplo, refere-se a abordagem desenvolvida pela Equipa do Projecto do Plano Nacional da Água – EPPNA, que se baseia no carácter litológico dos aquíferos ou das formações hidrogeológicas indiferenciadas, reflectindo a sua potencialidade para atenuar uma possível contaminação (INAG, 2001). Este índice, desenvolvido com o objectivo de obter um instrumento de planeamento expedito, avalia, assim, a vulnerabilidade intrínseca das formações hidrogeológicas, considerando exclusivamente critérios litológicos (Batista, 2003). No Quadro 7.4 estão descritas as classes de vulnerabilidade definidas para este índice.

Quadro 7.4- Classes de vulnerabilidade consideradas pela Equipa do Projecto do Plano Nacional da Água- EPPNA, com base num critério litológico (INAG, 2001)

Classe	Tipo de aquífero	Vulnerabilidade
V1	Aquíferos em rochas carbonatadas de elevada carsificação	Alto
V2	Aquíferos em rochas carbonatadas de carsificação média a alta	Médio a Alto
V3	Aquíferos em sedimentos não consolidados com ligação hidráulica com a água superficial	Alto
V4	Aquíferos em sedimentos não consolidados sem ligação hidráulica com a água superficial	Médio
V5	Aquíferos em rochas carbonatadas	Médio a Baixo
V6	Aquíferos em rochas fissuradas	Baixo e Variável
V7	Aquíferos em sedimentos consolidados	Baixo
V8	Inexistência de aquíferos	Muito Baixo

Com o objectivo de analisar a área em estudo no que diz respeito à vulnerabilidade da água subterrânea, teve-se em conta o mapa de vulnerabilidade baseado no índice DRASTIC, desenvolvido por Lobo Ferreira & Oliveira (1995), apresentado na Figura 7.5.

Analizou-se, igualmente, o mapa de vulnerabilidade da água subterrânea de Portugal Continental, elaborado no âmbito do Plano Nacional da Água (Figura 7.6), baseado no carácter litológico dos aquíferos ou das formações hidrogeológicas, como foi anteriormente referido.

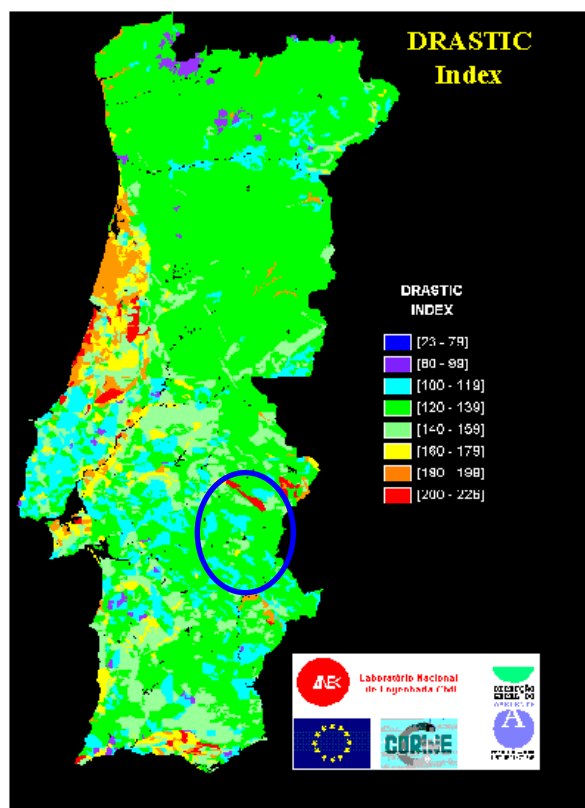


Figura 7.5- Mapa de vulnerabilidade à contaminação dos aquíferos de Portugal Continental, calculado pelo método DRASTIC (Lobo Ferreira & Oliveira, 1995), com a área de estudo assinalada

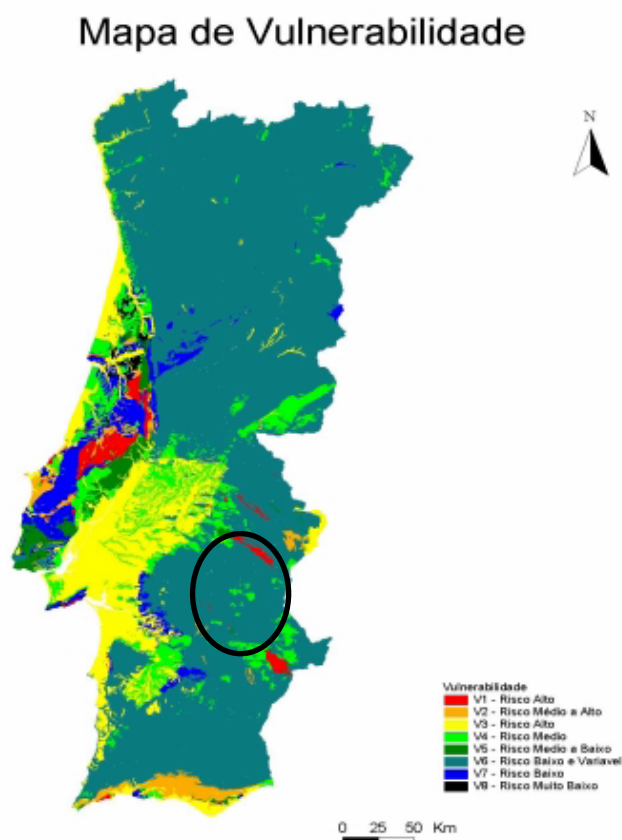


Figura 7.6- Mapa de vulnerabilidade da água subterrânea, em Portugal Continental, criado para o Plano Nacional da Água, com base numa classificação litológica (INAG, 2001), com a área de estudo assinalada

Após a análise das Figuras 7.5 e 7.6, constata-se que grande parte da área em estudo apresenta uma vulnerabilidade entre baixa e média, à excepção do aquífero Estremoz-Cano, que apresenta uma vulnerabilidade elevada. Este detalhe é visível tanto pelo índice DRASTIC como pelo EPPNA, já que em ambos os índices o aquífero Estremoz-Cano é caracterizado pelas mais elevadas classes de vulnerabilidade.

7.1.1.4 Ocupação cultural

A agricultura e a pecuária são as actividades que marcam o perfil social e económico da sociedade alentejana, pois o desenvolvimento industrial e o sector dos serviços sempre foram bastante modestos. A agricultura praticada baseia-se na cultura de cereais, principalmente do trigo. São também importantes as produções de cortiça, vinho e azeite. Na pecuária, merece referência a criação de gado bovino, ovino e suíno. O declínio da agricultura tem sido parcialmente compensado pela expansão de actividades relacionadas com o turismo, como a caça e o turismo rural.

No que diz respeito à vinha, alvo do presente estudo, esta é uma cultura de grande importância e carga histórica. Na região do Alentejo, a área de vinha ronda os 38202 ha, o que corresponde a cerca de 17,4% da área dedicada à cultura em Portugal Continental (INE, 2008).



Figura 7.7- Paisagem de vinha na região do Redondo, Alentejo

Devido à inexistência de informação estatística detalhada e actualizada, relativa à região Alentejo, utilizou-se o Recenseamento Geral da Agricultura de 1999 da região Alentejo como fonte para as próximas linhas (INE, 2001).

Em 1999, a região Alentejo apresentava 1924044 hectares de Superfície Agrícola Utilizada (SAU), dos quais 0,86% eram ocupados pela cultura da vinha (16593 ha), o que correspondia a cerca de 7,7% da área dedicada à cultura em todo o país. Mais concretamente, na sub-região Alentejo Central, a SAU era constituída por 566254 hectares, dos quais os 10383 hectares de vinha representam cerca de 1,83%. É então fácil de concluir, que 62,6% da área dedicada à cultura da vinha no Alentejo, se encontrava distribuída pela sub-região alvo deste estudo, o Alentejo Central. As 1225 explorações agrícolas ocupadas pela cultura da vinha nesta sub-região, representavam cerca de 32,9% das explorações vitícolas de toda a região Alentejo. Todos estes números nos levam a crer que a cultura da vinha assume bastante importância na sub-região em questão, sendo apenas superada pela cultura do olival, que ocupava cerca de 6,2% da SAU do Alentejo Central. A cultura da vinha tem também um papel social muito importante, o que se evidencia pelo facto dos concelhos

com maior área de vinha serem também aqueles em que a densidade populacional é superior à média da região (EPE, s.d.).

A importância desta cultura reflecte-se, não só económica, como socialmente, sendo directa e indirectamente responsável por milhares de postos de trabalho, tendo também um peso significativo na formação do produto agrícola nacional. Apesar de constituir um sector tradicional, a vitivinicultura tem sido um dos sectores mais dinâmicos da agricultura portuguesa, no qual continuam a ser realizados grandes investimentos ao longo de toda a fileira vitivinícola, com vista à obtenção de uma melhoria de qualidade e de ganhos de competitividade na comercialização do vinho nos mercados internacionais. De acordo com a CVRA, os vinhos alentejanos representam quase metade das vendas de vinho em Portugal.

Como se pode verificar através da Figura 7.8, a alteração mais significativa na produção de vinho no nosso país entre os quinquénios considerados ocorreu no Alentejo, com o seu peso relativo no total do país a subir de 3,7% para 11,2% (INE, 2007).

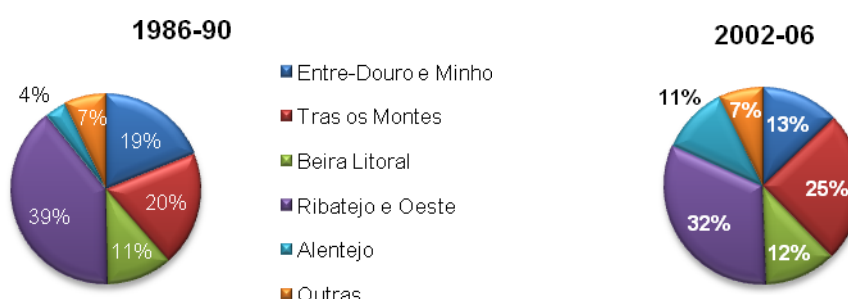


Figura 7.8- Produção de vinho em Portugal, com representatividade por região, nos quinquénios 1986-90 e 2002-06 (Adaptado de INE, 2007)

Existe, no Alentejo, uma Denominação de Origem Controlada - DOC Alentejo, com oito sub-regiões vitivinícolas: Borba, Évora, Granja/Amareleja, Moura, Portalegre, Redondo, Reguengos e Vidigueira (Figura 7.9). Em termos vitícolas, o Alentejo Central é a unidade mais importante, uma vez que aqui se inserem as zonas vitícolas de Borba, Évora, Redondo, Reguengos e parte de Granja/Amareleja, ou seja, a maior parte das sub-regiões vitivinícolas do Alentejo.

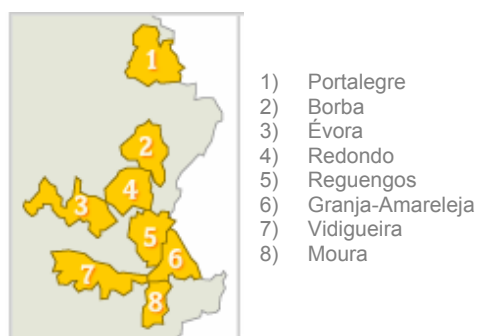


Figura 7.9- Zonas vitícolas do Alentejo (INFOVINI, 2008)

Entre as inúmeras castas plantadas, umas são mais relevantes que outras (seja pela qualidade ou pela área plantada). As castas brancas mais importantes na região são a Roupeiro, a Antão Vaz e a Arinto. Em relação às castas tintas, salienta-se a importância da casta Trincadeira, Aragonez, Castelão e Alicante Bouschet, sendo, esta última, uma variedade francesa que se adaptou ao clima alentejano (INFOVINI, 2008).

7.1.1.5 Prospecção das principais práticas agrícolas do cultivo de vinha na área de estudo, através de inquéritos aos agricultores

Tal como foi referido, um dos principais objectivos deste trabalho consistiu na avaliação do impacto da aplicação de pesticidas na cultura da vinha, sobre a qualidade do meio aquático envolvente. Como tal, o conhecimento prévio acerca das principais práticas agrícolas relacionadas com o uso de pesticidas, bem como das principais substâncias químicas introduzidas no ecossistema, pode ser considerado uma mais valia no âmbito deste trabalho. Assim sendo, foram efectuados questionários a agricultores de explorações vitícolas das zonas de Borba, Estremoz, Redondo e Reguengos, tendo em vista um levantamento das principais práticas agrícolas do cultivo da vinha, e, em particular, os pesticidas por eles aplicados na gestão dos inimigos das culturas. O questionário efectuado aos viticultores, encontra-se no Anexo XII.

Nas regiões visitadas, optou-se por recolher informações junto dos agricultores com carácter mais representativo das mesmas, o que resultou na recolha de informação junto dos proprietários, tanto de grandes áreas de cultura, como de pequenos agricultores. A informação recolhida foi, posteriormente, tratada, salientando-se de seguida os aspectos mais relevantes.

Foram realizados questionários a vinte e seis viticultores, 89% dos quais eram empregados e 19% os proprietários da exploração. Dessa amostragem, 35 % eram chefes de exploração, enquanto 65% tinham o estatuto de técnico responsável pela mesma. No que diz respeito ao nível de instrução dos entrevistados, uma grande parte possuía um Bacharelato ou Licenciatura (73%), contrastando com os que apenas tinham os estudos primários concluídos (15%) ou um curso profissional da área (12%).

Quanto ao tipo de agricultura praticada nas explorações visitadas, 42% eram de agricultura tradicional, em oposição aos 31% e 27% que se encontravam em Protecção e Produção Integrada, respectivamente.

Relativamente ao local de compra dos produtos fitofarmacêuticos utilizados na exploração, 96% dirigem-se a uma casa comercial, enquanto os restantes 4% efectuam a compra desses produtos através de uma Cooperativa ou Associação. Acerca das informações relativas à compra e utilização dos produtos fitofarmacêuticos, a maior parte dos agricultores obtinha as informações necessárias na própria casa comercial (62%), enquanto os restantes solicitavam ajuda a um Técnico da zona agrária. No entanto, a grande maioria dos entrevistados (85%) afirmou participar na escolha dos pesticidas, por terem opiniões próprias acerca dessa mesma escolha.

No que diz respeito à utilização dos pesticidas em particular, foram efectuadas várias perguntas aos entrevistados. Importa referir que, apesar da legislação em vigor, apenas 88%

dispunham de um armazém adequado para armazenamento dos pesticidas; os restantes 12% continuam a utilizar a própria casa como local de armazenamento destes produtos.

Quando confrontados acerca do local de preparação das caldas, 8% admitiram prepará-las na própria casa, 19% no campo, 8% perto de um curso de água existente na exploração, e 65% dispunham de um local apropriado para este procedimento. Quanto às águas de lavagem dos equipamentos, depois da aplicação da calda, 35% afirmaram que as aplicavam novamente sobre o campo anteriormente tratado, 46% procediam à eliminação das caldas com aplicação das mesmas sobre uma área não cultivada, e 19% revelaram que as libertavam perto de ribeiras, valas, ou rios.

Quando se perguntou se faziam a tripla lavagem das embalagens de pesticidas, 96% responderam afirmativamente, o que resulta em apenas uma resposta negativa (4%). Perante a questão “o que faz aos excedentes de calda?”, a maior parte armazena para outra aplicação (54%), alguns repulverizam a área do campo tratado até esgotar o tanque (27%), e uma menor parte (12%) procede à aplicação dos excedentes sobre uma área não cultivada. No entanto, é relevante referir que 73% afirmaram ter o cuidado de efectuar os cálculos necessários, de modo a não sobrar calda no final da aplicação.

No que respeita às embalagens vazias de produtos fitofarmacêuticos, uma grande parte (77%) entrega-as no local de compra dos pesticidas, para posterior reciclagem. Noutros casos (15%), uma empresa especializada recolhe as embalagens nas explorações. No entanto, existe ainda uma pequena percentagem que trata as embalagens de pesticidas como lixo urbano, depositando-as nos contentores públicos (8%). Quanto ao “stock” de pesticidas inutilizáveis, uma grande parte dos viticultores (58%) afirma que “esse” stock nunca chega a existir, uma vez que a compra dos produtos é feita sempre de acordo com as necessidades da cultura; outros, entregam esse “stock” na casa comercial para uma gestão adequada do mesmo (27%); por fim, uma pequena fracção (15%) utiliza-os noutras alturas que lhe pareçam adequadas.

Quanto aos produtos fitofarmacêuticos utilizados na cultura da vinha pelos viticultores entrevistados, a disparidade de produtos comerciais utilizados, obtidos como resposta, foi enorme, pelo que, no Quadro 7.5, se apresentam apenas as substâncias activas mais frequentemente obtidas como resposta (mais de 50% de frequência).

Embora um dos objectivos pretendidos com a realização de questionários juntos dos viticultores, fosse determinar as quantidades de pesticidas aplicadas, esse parâmetro não foi conseguido. A grande maioria dos agricultores (88%) não se disponibilizou a responder a essa questão detalhadamente, alegando que a aplicação dos produtos fitofarmacêuticos era sempre executada de acordo com as recomendações dos rótulos. Um outro factor que contribuiu para o insucesso da avaliação deste parâmetro, foi a “incerteza” dos agricultores acerca da frequência de aplicação de cada um dos produtos comerciais utilizados, pelo que foi impossível conseguir alcançar informação representativa e correcta acerca das quantidades de pesticidas introduzidas no ecossistema vitícola, por ano. De qualquer modo, como já foi referido, procedeu-se ao levantamento das substâncias activas mais frequentemente utilizadas na gestão dos principais inimigos da cultura na região. Estes, segundo a grande maioria dos agricultores, são o míldio, oídio, doenças do lenho, a cigarrinha-verde, e ainda a traça-dos-cachos.

Importa referir que, no Quadro 7.5, não se especificam as misturas de substâncias activas utilizadas na formulação dos produtos comerciais, apesar de ser esse o seu modo de comercialização, no mercado, na maior parte das vezes.

Quadro 7.5- Substâncias activas utilizadas na vinha, mais frequentemente obtidas como resposta (> 50% de frequência), nos inquéritos efectuados aos agricultores

Fungicidas	Insecticidas	Herbicidas
carbendazime ^{(1) (3)}	cihexastanho	diflufenicão ⁽³⁾
cimoxanil ^{(1) (3)}	deltametrina	diurão ^{(2) (3)}
cobre (oxicloreto) ⁽¹⁾	fosalona	glifosato (sal de isopropilamónio)
cobre (sulfato)	flufenoxurão	glufosinato de amónio ^{(1) (3)}
enxofre ⁽³⁾	imidaclopride ⁽²⁾	linurão ^{(2) (3)}
espiroxamina	óleo de verão	terbutilazina ⁽³⁾
flusilazol ⁽³⁾		
folpete		
fosetil-alumínio ⁽¹⁾		
iprovalicarbe ^{(2) (3)}		
mancozebe ⁽¹⁾		
metalaxil-m ^{(1) (3)}		
penconazol ⁽³⁾		
tebuconazol		
trifloxistrobina		

⁽¹⁾ Substância activa com afinidade muito elevada para o compartimento água

⁽²⁾ Substância activa com elevada afinidade para o compartimento água

⁽³⁾ Substância activa com elevado potencial de lixiviação, segundo os índices de GUS e de Bacci & Gaggi

Menciona-se a afinidade das substâncias mais utilizadas pelos viticultores inquiridos, para a água, uma vez que grande parte das mesmas apresenta uma elevada/muito elevada afinidade para este compartimento. Evidencia-se, também, o elevado potencial de lixiviação de algumas dessas substâncias, de acordo com os índices de lixiviação de GUS e de Bacci e Gaggi.

Salienta-se ainda o facto de que, sem qualquer dúvida, são os fungicidas o tipo de pesticida mais utilizado na cultura da vinha, na região, constituindo o maior *input* de pesticidas, tanto nas quantidades utilizadas, como na frequência de aplicação.

7.1.3 Amostragem de água superficial e subterrânea na área de estudo

Foram seleccionados, na área de estudo, vinte e cinco locais para recolha de amostras de água: quinze de águas superficiais, e dez de água subterrânea. A escolha dos locais foi efectuada na tentativa de obter uma amostragem representativa de ecossistemas vitícolas das zonas de Borba, Estremoz, Redondo, e Reguengos de Monsaraz. O Quadro 7.6 descreve o tipo de amostras recolhidas.

Quadro 7.6- Descrição das amostras de água recolhidas

	Água superficial ⁽¹⁾	Água subterrânea ⁽²⁾
Privadas	9	9
Públicas	6	1
TOTAL	15	10

(1) Cursos de água naturais, charcas e barragens

(2) Furos

As amostras privadas foram todas colhidas em explorações vitícolas, e foram seleccionadas tendo em conta parâmetros como topografia e orientação dos sistemas de drenagem das vinhas em questão.

Na Figura 7.10 está representado um mapa relativo às zonas em estudo, bem como os respectivos locais de amostragem. A recolha de amostras foi efectuada em duas datas, 17 de Abril e 18 de Setembro de 2008. Na primeira data foram colhidas as amostras das zonas de Estremoz e Borba, enquanto na segunda data se procedeu à amostragem nas zonas de Redondo e Reguengos de Monsaraz.

As amostras de água superficial foram recolhidas em cursos de água naturais e charcas de explorações vitícolas e em áreas adjacentes a vinhas, tendo sido ainda recolhidas amostras da barragem da Vigia, da barragem de Lucefecit, e do rio Degebe.

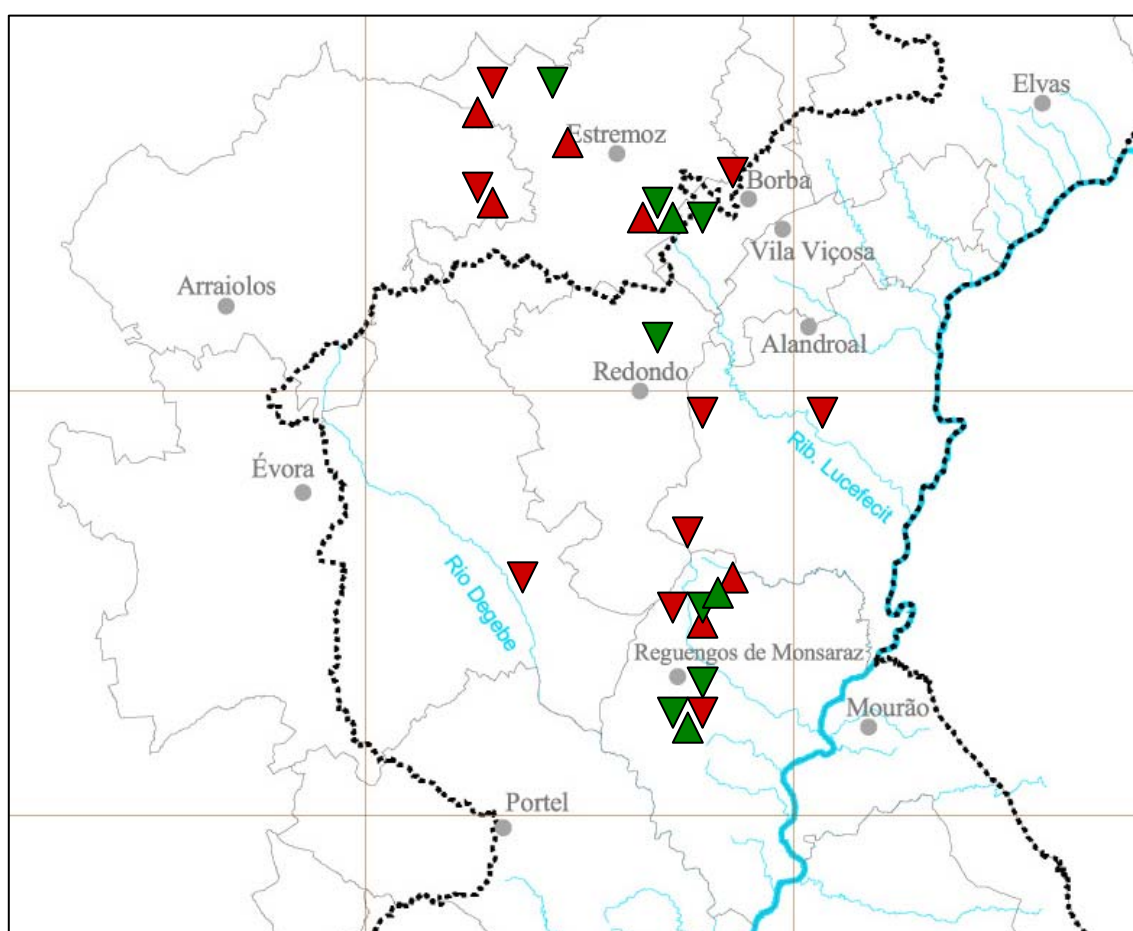


Figura 7.10- Mapa relativo à zona de amostragem de água superficial e subterrânea, com os respectivos locais de amostragem assinalados: a verde os locais de amostragem de água subterrânea, e a vermelho os locais de amostragem de água superficial

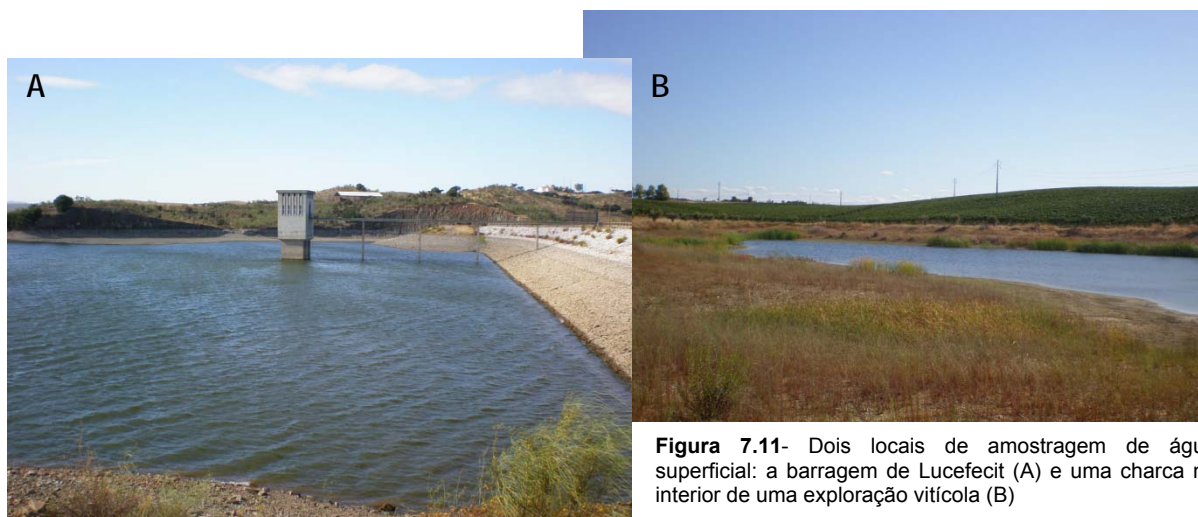


Figura 7.11- Dois locais de amostragem de água superficial: a barragem de Lucefecit (A) e uma charca no interior de uma exploração vitícola (B)

As amostras de água superficial foram colhidas directamente para frascos de vidro, com capacidade de 1 L. Quanto às amostras de água subterrânea, todas provenientes de furos, foram recolhidas em frascos de vidro (1L), após bombagem e estabilização da temperatura. Após a colheita das amostras, todos os frascos foram devidamente identificados, e armazenados em arca térmica, com acumuladores de gelo, até chegarem ao Laboratório de Ecotoxicologia do ISA, para análise da exposição das águas a resíduos de pesticidas (Unidade de Análise de Resíduos), e de efeitos tóxicos no biota aquático (Unidade de Avaliação de Efeitos Tóxicos).

7.1.4- Metodologia analítica para avaliação da exposição da água a pesticidas

A análise de resíduos de pesticidas em amostras ambientais e biológicas tem recebido uma atenção crescente nas últimas décadas (Beltran *et al.*, 2000). Nos últimos anos tem sido dada especial atenção às técnicas de preparação das amostras que minimizam o consumo de solventes orgânicos (Batista, 2003).

No Laboratório de Ecotoxicologia do ISA/DPPF utiliza-se, em rotina, a extracção de resíduos de pesticidas das amostras de água por **microextracção em fase sólida** (SPME- *solid-phase microextraction*) e o doseamento por **cromatografia gasosa** acoplada a **espectrometria de massa** (GC-MS- *Gas chromatography mass spectrometry*). Os resíduos de pesticidas analisados através desta metodologia foram os rotineiramente analisados no Laboratório, seleccionados devido ao seu potencial de contaminação do compartimento água e à sua importância agrícola em Portugal (Quadro 7.7).

A SPME é uma técnica de extracção recente, que foi primeiramente introduzida por Pawliszyn e colaboradores, nos finais da década de 80- início da década de 90 (Arthur *et al.*, 1992; Belardi & Pawliszyn, 1989), e pode ser usada tanto para amostras aquosas como gasosas (Batista, 2003).

Quadro 7.7- Pesticidas analisados por SPME e GC-MS, no Laboratório de Ecotoxicologia do ISA/DPPF

Herbicidas	Insecticidas	Metabolitos
alaclo-ro	clorfenvinfos	DEA (desetilatra-zina)
atra-zina	clorpirifos*	DIA (desisopropilatra-zina)
ciana-zina	dimetoato	3,4-DCA (3,4-dicloroanilina)
diclobenil*	α -endossulfão	
etofumesato	β -endossulfão	
metolaclo-ro	lindano	
metribu-zina	pirimicarbe	
molinato		
pendimetalina*		
prometrina		
propanil		
propa-zina		
simazina		
terbutilazina*		
terbutrina		
trifluralina		

(*) substância activa homologada para a cultura da vinha em Portugal

Como em qualquer procedimento de extracção em fase sólida, a SPME consiste em duas fases distintas: adsorção e desadsorção. A primeira consiste na retenção dos analitos numa fase estacionária, mergulhando uma fibra de sílica fundida revestida com uma fase polimérica na matriz aquosa. Esta fibra encontra-se protegida no interior de uma micro-seringa modificada, o que facilita a sua introdução no injector do cromatógrafo gasoso, na fase seguinte. Na segunda fase, a fibra onde se encontram os analitos concentrados é transferida para o injector do cromatógrafo gasoso, onde ocorre a desadsorção dos mesmos por acção de temperaturas elevadas (a afinidade dos analitos com a fibra diminui com o aumento da temperatura), bem como a sua separação e quantificação (Alpendurada, 2000; Batista, 2003; Beltran *et al.*, 2000; Eisert & Levsen, 1996). Posteriormente, a fibra é novamente retraída para dentro da micro-seringa e retirada do injector, para análise da amostra seguinte.

A técnica apresenta elevada simplicidade, porque apenas requer a exposição da fibra revestida à amostra durante um certo período de tempo, no qual ocorre a adsorção dos analitos à fase estacionária, à qual se segue a sua injeção no cromatógrafo para desadsorção dos pesticidas (Batista, 2003). É considerada por Beltran *et al.* (2000) como uma técnica simples e expedita, concentrando os passos da extracção e concentração num só, o que facilita a preparação da amostra. Alpendurada (2000) defende que esta é uma técnica rápida, simples, que dispensa a utilização de solventes orgânicos, não muito dispendiosa, versátil, sensível e selectiva quando acoplada ao GC-MS, e que permite analisar amostras de pequeno volume (o requerido é 10mL, em vez dos habituais 100mL), que podem ser de diversas matrizes.

Gonçalves & Alpendurada (2004) descrevem a técnica de GC-MS como bastante selectiva, com elevado poder discriminatório entre os analitos, e entre estes e as interferências da matriz. Uma outra vantagem deste método é defendida por Aguillar *et al.* (1998), que refere que a combinação da SPME com GC-MS permite a obtenção de limites de detecção muito baixos, na ordem dos 0,01 µg/L.

Batista (2003) refere que existem vários tipos de fases estacionárias no mercado, com diferentes polaridades e espessuras, que revelam uma elevada selectividade para os diferentes analitos. São exemplos as fases estacionárias de Polidimetilsiloxano (PDMS), apolar, Poliacrilato (PA), mais polar, ou as mais recentes e selectivas de Polidimetilsiloxano-divinilbenzeno (PDMS-DVB) e “Carbowax”-divinilbenzeno (CW-DVB). No âmbito do presente trabalho, a extracção por SPME foi realizada com recurso a este último tipo de fibra referido (CW-DVB), de 65 µm e carácter polar, já que em trabalhos anteriores (Alpendurada, 2000; Batista, 2003; Beltran *et al.*, 2000; Krutz *et al.*, 2003) se revelou aconselhável para a obtenção de bons resultados para a maioria dos pesticidas em estudo.



Figura 7.12- Fibras e micro-seringa utilizadas na SPME, na Unidade de Análises de Resíduos do Laboratório de Ecotoxicologia

A eficácia da extracção e desadsorção dos pesticidas da água, é influenciada por diversos parâmetros. Para além do tipo de fibra utilizado, são exemplos o período e temperatura de extracção, as propriedades da amostra (nomeadamente pH e força iónica), e o período e temperatura de desadsorção (Batista, 2003; Hyötyläinen & Riekkola, 2008; Sauret-Szczepansky *et al.*, 2006). Estes parâmetros devem ser optimizados, de acordo com os objectivos do trabalho em questão. No âmbito deste trabalho, e com base em estudos anteriores (Batista, 2003; Hwang *et al.*, 2005), procedeu-se à adição de sal à amostra para aumentar a força iónica da solução (10% de NaCl).

Para a extracção de resíduos de pesticidas das amostras de água recorreu-se então ao material descrito no Quadro 7.8.

De acordo com as recomendações do fabricante, a fibra foi condicionada no injector do cromatógrafo gasoso, durante 30 minutos a 220°C, antes da sua utilização na extracção dos pesticidas.

Quadro 7.8- Material utilizado na extracção de resíduos de pesticidas das amostras de água em estudo

AMOSTRA
10 ml de água (superficial ou subterrânea)
REAGENTES
Cloreto de Sódio
FIBRAS PARA SPME
"SPME Fiber Assembly 65 µm Carbowax-Divinylbenzene for Manual Holder- Orange"- (SUPELCO, Bellefonte, PA, EUA)
EQUIPAMENTO
Balança analítica- Analytical balance AE 200 Agitador magnético "IKAMAG® RET control-visc" (IKA® - LABORTECHNIK, Staufen, Alemanha)
MATERIAIS DIVERSOS
Tubos ("vials") de 4 ml Copos de vidro de 10 m Suporte para as fibras para SPME Manual- "SUPELCO™ Solid Phase MicroExtraction fiber Holder for Manual Use" (SUPELCO, Bellefonte, PA, EUA) Suporte das amostras para SPME Manual- "SPME Sampling Stand/Vial Puck- Sampling Stand with 4 ml Vial Puck" (SUPELCO, Bellefonte, PA, EUA)

A extracção dos resíduos de pesticidas das amostras de água por SPME, baseou-se no procedimento descrito de seguida.

Preparação da amostra e Extracção

- Pesou-se 1 g de NaCl num copo de 10 ml
- Adicionou-se 10 ml de amostra de água.
- Homogeneizou-se a amostra agitando durante 5 minutos no agitador magnético, a uma velocidade de 250 rpm.
- Transferiu-se 4 ml da solução com 10% de NaCl para um *vial*.
- Colocou-se a fibra no suporte para SPME, que foi de seguida exposta à amostra de água durante 60 minutos, com agitação (250 rpm).
- Transferiu-se a fibra para o injector do GC-MS, para que ocorresse a desadsorção dos analitos.

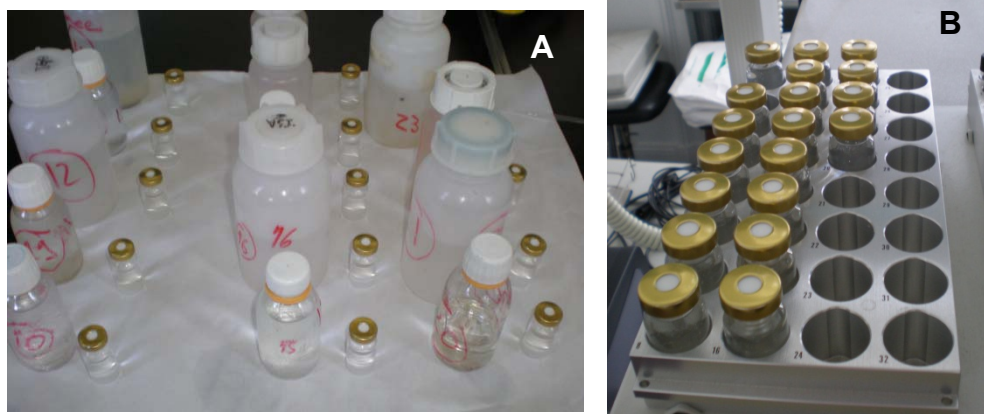


Figura 7.13- Pormenores do processo de preparação das amostras de água: A- Frascos das amostras de água e respectivos *vials* cheios; B- Plataforma de inserção dos *vials*

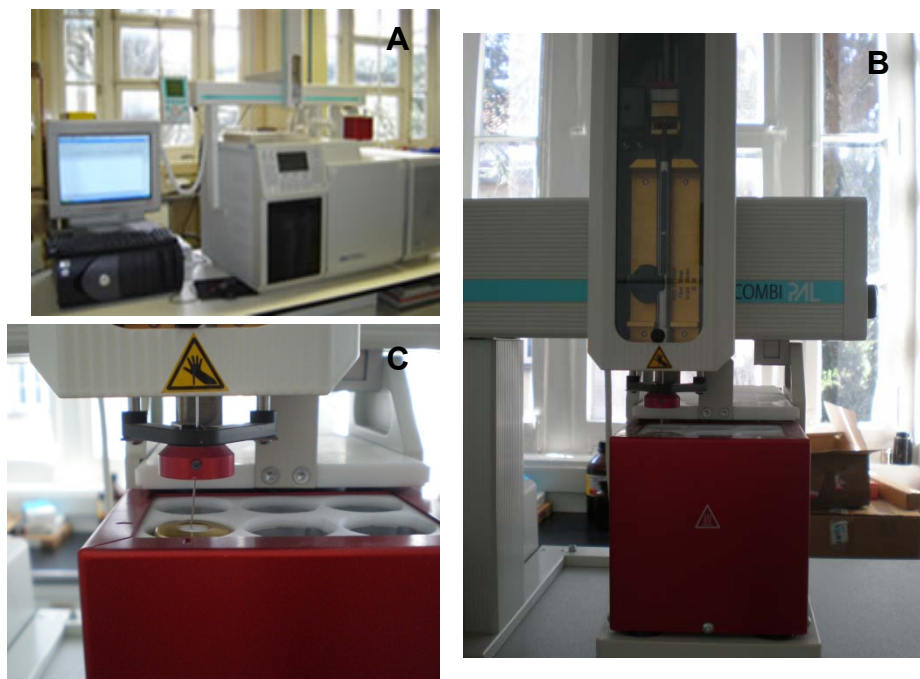


Figura 7.14- Pormenores do processo de extracção dos resíduos de pesticidas das amostras de água: A- Equipamento utilizado; B e C- Inserção da fibra na matriz aquosa da amostra (Unidade de Análises de Resíduos do Laboratório de Ecotoxicologia do ISA)

Condições cromatográficas

- Cromatógrafo gasoso “Varian Chrompack CP-3800” acoplado a Espectrómetro de massa “Saturn 2000 GC/MS”
- Injector: Split/Split less, com abertura da válvula aos 5 minutos
- Temperatura do injector: 240°C
- Coluna: J & W DB-5MS de 30m x 0,25mm Low Bleed/MS, com filme de 0,25µm de espessura
- Rampa de temperatura do forno: temperatura inicial de 50°C (1 min); rampa de 10°C/min até 170°C; rampa de 1°C/min até 180°C; rampa de 5°C/min até 220°C (6 min); rampa de 15°C/min até 240°C (4 min)
- Gás de arraste: Hélio C-60
- Fluxo de gás de arraste: 12 Psi
- Detector: “Ion Trap” a 190°C
- Temperatura da linha de transferência: 230°C

A identificação dos analitos conseguiu-se por comparação dos tempos de retenção e espectros de massa de cada amostra, com os obtidos para soluções padrão sob as mesmas condições cromatográficas e de espectrometria de massa. O doseamento foi realizado com base na área dos picos obtidos, com o auxílio de rectas de calibração obtidas através de soluções padrão contendo a mistura dos compostos em análise, com as seguintes concentrações: 0,05; 0,1; 0,25; 0,5; 1 e 5 µg/L.

7.1.5 Microbiotestes para avaliação de efeitos tóxicos no biota aquático

O aumento da consciência pública relativamente à contaminação e poluição ambiental, fez com que a monitorização e controlo da presença de substâncias tóxicas se tenha tornado uma componente essencial de programas de preservação do ambiente. No entanto, a simples realização de análises químicas para detecção de vários compostos presentes, pode não ser suficientemente realista e abrangente: são diversos os produtos químicos cuja presença não é assinalada (as técnicas de análise química são específicas para determinado grupo de compostos), e a análise exaustiva de todas as substâncias presentes não é possível (Pereira, 2003). Assim, é também importante submeter as amostras a ensaios biológicos, para que se analise a sua toxicidade para o biota aquático. Os resultados obtidos por estes testes são considerados por Pereira (2003) como sendo mais “reais”, uma vez que os testes contemplam os efeitos de todos os compostos biodisponíveis nas amostras, bem como o efeito das suas possíveis misturas. Como os ensaios ecotoxicológicos não dependem da substância química estar ou não isolada, acabam por preencher a lacuna deixada pelas análises químicas.

Os testes de toxicidade aguda com diversas espécies de organismos aquáticos fazem parte da rotina de monitorização e/ou previsão dos efeitos da poluição de vários químicos e efluentes. Desde o desenvolvimento e divulgação do primeiro ensaio biológico nos anos 40, o número de ensaios biológicos disponíveis aumentou significativamente (Janssen *et al.*, 2000). No entanto, os ensaios biológicos convencionais (que envolvem uma cultura de organismos) são pouco práticos: a cultura de organismos e a sua manutenção é uma tarefa dispendiosa, laboriosa, e consome bastante tempo e espaço. Estes custos e desvantagens inerentes à realização dos ensaios biológicos convencionais levou ao desenvolvimento de uma nova geração de ensaios mais expeditos, os microbiotestes. Estes testes tiram partido da capacidade de algumas espécies se conservarem sob formas dormentes (inactivas) durante longos períodos de tempo, e são, nos dias de hoje, aplicados num grande número de laboratórios devido à sua simplicidade, rapidez e relativo baixo custo, o que os torna muito práticos para uma indicação preliminar de toxicidade de amostras (Cerejeira *et al.*, 1998). São designados por microbiotestes, pois recorrem, vulgarmente, a espécies de pequenas dimensões, e requerem pequenos volumes de amostras, para além de dispensarem uma cultura de organismos em laboratório (Pereira, 2003).

Para além das vantagens anteriormente referidas, os microbiotestes *Toxkit* requerem muito pouco espaço e equipamento; a dormência dos organismos fornecidos pode ser quebrada a qualquer altura; podem ser adquiridos contendo todo o material necessário para os ensaios; são de fácil manuseamento, sensíveis e precisos, e de baixo custo quando comparados aos ensaios biológicos convencionais. Encontram-se disponíveis várias espécies de organismos (e.g. bactérias, algas, protozoários e invertebrados), representativos de diferentes níveis tróficos (MicroBioTests Inc., 2008). De modo geral, por tudo o que foi anteriormente referido, os microbiotestes podem ser considerados como “técnicas expeditas” (Pereira, 2003).

Tendo em conta uma das principais componentes deste trabalho, foram realizados ensaios biológicos para a determinação de efeitos tóxicos das amostras de água, no biota aquático. Por tudo

o que foi anteriormente referido, utilizaram-se os microbiotestes *Toxkit*, seleccionando dois tipos de organismos aquáticos: a alga *Pseudokirchneriella subcapitata* e o microcrustáceo *Daphnia magna*.

7.1.5.1- *Pseudokirchneriella subcapitata* (Korsh.) Hindak

As algas verdes desempenham um papel muito importante no ecossistema aquático, sendo produtoras de substâncias orgânicas. Ocupam um papel de destaque na base da cadeia alimentar, servindo de alimento para vários organismos como rotíferos, crustáceos e peixes.

A microalga *Pseudokirchneriella subcapitata* (Korsh.) Hindak é um organismo unicelular de água doce, também conhecida como *Raphidocelis subcapitata* (Korsh.) Nygaard ou *Selenastrum capricornutum* Printz. Do ponto de vista taxonómico, este organismo pertence ao filo *Chlorophyta*, classe *Chlorophyceae*, ordem *Chlorococcales* e família *Scenedesmaceae*, e é uma das espécies do fitoplâncton mais frequentemente utilizadas em ensaios biológicos (Pereira, 2003).

No ensaio efectuado neste estudo, este foi um dos organismos seleccionados devido à sua potencial sensibilidade aos herbicidas, demonstrada em vários trabalhos anteriores (Cerejeira *et al.*, 1998, Pereira, 2003). Entre as possíveis espécies de algas, esta é a mais frequentemente utilizada em ensaios de toxicidade, sendo a maioria dos Protocolos de ensaio de toxicidade com algas, baseados nesta espécie. A sua disponibilidade, sensibilidade, facilidade de cultura e manuseamento, são aspectos que contribuíram para a sua ampla utilização (Pereira, 2003).

No microbioteste adoptado neste estudo, o Algaltokkit F[®], as microalgas encontram-se imobilizadas nas chamadas “pérolas” de algas, cada uma com cerca de um milhão de células. Esta matriz especial permite a manutenção das algas por diversos meses, sem que estas percam a viabilidade. O Algaltokkit F[®] contém todo o material necessário à realização do ensaio, sendo apenas requirida uma câmara com temperatura regulada entre 23 e 25°C, e um espectrofotómetro regulado para leituras a 670 nm e adaptado para células longas (com cerca de 10 cm de comprimento), bem como o convencional material de vidro existente nos laboratórios (SOP, 1996).

Neste teste, com a duração de 72 horas, o *endpoint*, ou o tipo de resposta esperada, é a inibição do crescimento das algas, perceptível com a variação da sua biomassa. Para que este teste seja considerado válido, é necessário que o número de algas do controlo às 72 horas, seja pelo menos 67 vezes superior ao número de algas no controlo às 0 horas. Uma vez que este parâmetro foi cumprido, tomou-se o ensaio como válido.

O Procedimento adoptado baseou-se no *Standard Operation Procedure* para o Algaltokkit F[®], cujas bases assentam na norma ISO 8692:1996, e encontra-se, resumidamente, descrito de seguida.

Metodologia do microbioteste com a alga *Pseudokirchneriella subcapitata*

Antes da realização do teste é necessário preparar a “água doce padrão”. Cada “Algaltokkit F” contém frascos com soluções salinas suficientes para preparar 2 L de “água padrão”.

1. Preparação da “Água doce Padrão”

Colocou-se cerca de 800 mL de água destilada num balão volumétrico de 1 litro, onde se adicionou 10 mL de solução de nutriente A ("Nutrient Stock solution A"). Repetiu-se o procedimento para os nutrientes B, C e D, transferindo apenas 1 mL de cada uma das soluções (Figura 7.12). Perfez-se o restante volume do balão com água destilada, e utilizou-se parafilme para fechar o balão, agitando de seguida a solução obtida, que deve ser armazenada no frigorífico a $\pm 4^{\circ}\text{C}$ e na escuridão. Contudo, aquando da realização dos testes o meio deve estar à temperatura ambiente.



Figura 7.15- Frascos dos nutrientes utilizados, fornecidos com o Algaltokit F®, para preparação da “Água doce Padrão”

2. Mobilização das algas

Retirou-se o meio imobilizador dos tubos de “pérolas” de alga, e adicionou-se 5 ml de meio dissolvente (*Matrix dissolving Medium*), agitando-se de seguida os tubos até à total dissolução das “pérolas” de alga. Centrifugou-se a suspensão obtida durante 10 minutos a 3000 rotações por minuto, e de seguida rejeitou-se o sobrenadante. Após transferência de 10 mL de água destilada, agitou-se até à obtenção de nova suspensão, e realizou-se uma nova centrifugação com as mesmas características da anterior. De seguida, retirou-se o sobrenadante e transferiu-se 10 mL de “água padrão”, agitando até obter nova suspensão. Por fim, a suspensão de algas obtida foi transferida para um balão de 25 mL, perfazendo-se o volume com “água padrão”.

3. Calibração do espectrofotómetro

O espectrofotómetro deve estar regulado para 670 nm. Para a calibração do aparelho foram utilizadas duas células de calibração preenchidas com 25 mL de Água Padrão. Para as leituras posteriores, substituiu-se uma dessas células pela célula cujo valor se pretendia medir.

4. Preparação do “inóculo concentrado de alga”

É necessário iniciar o ensaio com uma suspensão concentrada de algas de 1×10^6 algas/mL, o que corresponde, através da recta que relaciona a absorvância de uma dada suspensão de algas e o seu número por mL, a uma absorvância de 0,4 (Pereira, 2003). Este é um parâmetro importante, pois é

preciso garantir que cada amostra contém o mesmo número de algas. Assim, preencheu-se uma célula de 25 mL com suspensão de alga já preparada, que se introduziu no local apropriado do espectrofotómetro para que se fizesse a leitura da absorvância. Se o valor da absorvância for superior ao pretendido é necessário diluir a suspensão adicionando “água padrão”. Se, pelo contrário, o valor da absorvância for inferior ao requerido, adiciona-se suspensão de algas. Em ambos os casos agitam-se bem as células antes das respectivas leituras no espectrofotómetro, de modo a homogeneizar o conteúdo; este processo repete-se sucessivamente até se atingir o valor de absorvância pretendido de 0,4.

5. Preparação das amostras para o ensaio

As amostras foram filtradas antes de se iniciar a sua preparação para o ensaio, utilizando um filtro de 0,45 µm da marca Millipore®. Este passo é bastante importante na realização deste ensaio: por um lado retira todas as impurezas da amostra, e por outro elimina parte da intensa coloração de algumas amostras, que poderia afectar a leitura da absorvância no espectrofotómetro, influenciando os resultados.



Figura 7.16- Realização da filtragem das amostras de água superficial

Em balões volumétricos devidamente marcados, colocou-se 100 ml das amostras a ensaiar (no controlo colocou-se 100 ml de “Água Padrão”), e adicionou-se 1 ml do nutriente A e 0,1 ml dos nutrientes B, C e D a cada um dos balões, agitando de seguida. Adicionou-se, em todos os balões, 1 ml do inóculo de alga obtido anteriormente, no ponto 4. Transferiu-se 25 ml do conteúdo dos balões para cada uma das células de ensaio devidamente identificadas, realizando-se duas repetições por amostra. Efectuou-se a medição da absorvância das amostras no espectrofotómetro às 0 horas, para cada uma das células de ensaio. Terminada a medição, colocaram-se as células numa câmara climatizada a 25°C e luminosidade contínua de ± 8000 lux com lâmpada fluorescente.

6. Medição dos resultados

Às 24, 48 e 72 horas, realizaram-se novas medições de absorvância, agitando sempre as células previamente. Antes de cada leitura é necessário calibrar o espectrofotómetro, e homogeneizar as amostras por agitação. Após cada medição, a posição das células é alterada de forma aleatória, de modo a permitir que todas as células estejam sujeitas a iguais condições de crescimento.



Figura 7.17- Espectrofotómetro utilizado no ensaio biológico com a alga *P. subcapitata*, na Unidade de Avaliação de Efeitos Tóxicos (Laboratório de Ecotoxicologia do ISA)

7. Tratamento dos resultados

O tratamento dos dados iniciou-se com o cálculo da média de crescimento das algas para as 0 e 72 horas, utilizando a média das absorvâncias das duas repetições de cada amostra. De seguida, utilizando a recta que relaciona a absorvância de uma dada suspensão de algas e o seu número de células por mL, obteve-se a densidade celular das algas em cada amostra. Com estes dados obteve-se a taxa de crescimento, que, quando comparada com a taxa de crescimento do controlo, permitiu a obtenção da percentagem de inibição em cada amostra (Anexo XIII).

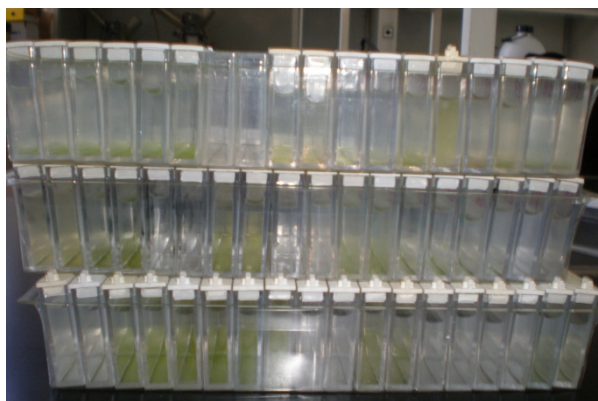


Figura 7.18- Células de ensaio, após 72 horas, sendo evidente as diferenças de coloração entre células, e, consequentemente, entre amostras de água

7.1.5.2 *Daphnia magna* Straus

É vulgar a recomendação, por parte de organizações internacionais como ISO (*International Organization for Standardization*), OECD (*Organization for Economic Co-operation and Development*) ou USEPA (*United States Environmental Protection Agency*), a utilização de invertebrados da ordem *Cladocera* para a avaliação da toxicidade aguda e crónica com recurso a invertebrados de água doce (Persoone *et al.*, 2000). Pertencente a esta ordem, o género *Daphnia* tem vindo a destacar-se como grupo chave dos testes biológicos quer por razões práticas, que por aspectos relacionados com a sensibilidades destes organismos (Pereira, 2003). Por outro lado, as daphnias desempenham um importante papel em muitas cadeias alimentares do meio aquático, não só por se alimentarem

directamente de produtores primários (microalgas), como também por serem a base da alimentação de muitos peixes.

As espécies que são utilizadas mais vulgarmente são *D. magna*, *D. pulex* e *D. longispina*. A *D. magna* é a espécie de maiores dimensões, o que constitui uma grande vantagem no decorrer dos testes, permitindo, ao operador, observar visualmente a sua imobilização (Pereira, 1997). Este foi um dos factores que influenciou na escolha de *D. magna* neste estudo, bem como a elevada disponibilidade de bibliografia relativa a esta espécie, por esta ter vindo a ser largamente utilizada como organismo teste em estudos de toxicidade aguda e crónica de diversos compostos químicos, presentes em ecossistemas aquáticos.

Este microcrustáceo filtrador pertencente ao filo *Arthropoda*, classe *Crustacea*, subclasse *Brachipoda*, ordem *Cladocera* e família *Daphniidae* (Pereira, 2003), é muitas vezes utilizado em ensaios de toxicidade por várias razões, entre as quais as descritas de seguida (Environment Canada, 1990):

- Ampla distribuição em cursos de água doce, existindo numa grande gama de habitats;
- São uma importante ligação em muitas cadeias aquáticas, alimentando-se de produtores primários e constituindo alimento para muitas espécies de peixes;
- Apresentam um ciclo de vida relativamente curto (aspecto importante para os testes de reprodução) e são relativamente fáceis de manter em laboratório;
- São sensíveis a uma vasta gama de contaminantes aquáticos;
- O seu pequeno tamanho implica pequenos volumes de amostra e pouco espaço;
- Os ensaios são de fácil manuseamento.

Por todas as razões anteriormente referidas, recorreu-se ao microbioteste com base em *D. magna*. Como tal, o microbioteste utilizado neste estudo foi o Daphtoxkit F[®] *magna*. É um teste que recorre a ovos em dormência deste organismo, envolvidos por uma cápsula quitinosa, chamada de *ephippium* (Figuras 7.19 e 7.20) que, para além da protecção que oferece ao organismo, permite-lhe ser conservado por longos períodos sem perder a sua viabilidade (Pereira, 1997). Quando as *ephippia* (organismos em dormência) são submetidas a determinadas condições abióticas, os ovos podem originar as neonatas num intervalo de tempo relativamente curto (3-4 dias). Estas podem ser utilizadas imediatamente nos testes de toxicidade, o que elimina as desvantagens e os custos de manutenção de uma cultura contínua de organismos em laboratório.



Figura 7.19- *Daphnia magna* Straus e *ephippium* (Adaptado de MicroBioTests Inc., s.d.)

Este microbioteste incorpora o material necessário à realização do ensaio, sendo apenas requirida uma estufa com temperatura regulada para os 20°C, uma mesa de luz ou um microscópio (muitas vezes nem são necessários uma vez que as daphnias são visíveis sem o auxílio desse equipamento), e material de vidro existente nos laboratórios. De referir ainda que as *ephippia* podem manter-se viáveis durante meses, quando conservadas no escuro e a uma temperatura de $\pm 4^\circ\text{C}$ (SOP, 2000).

Os ensaios realizados com recurso ao Daphtoxkit F[®] *magna* têm a duração de 48 horas, e o tipo de resposta esperada, ou *endpoint*, é a imobilidade dos microcrustáceos, permitindo cálculo do EC₅₀ ou LC₅₀. No entanto, no ensaio realizado neste estudo, apenas se avaliou a percentagem de efeito a 100%. Este ensaio é considerado válido se o número de organismos imóveis, no controlo, não exceder os 10%.

O procedimento adoptado teve como base o *Standard Operation Procedure* (2000) para o Daphtoxkit F[®] *magna*, que por sua vez segue as linhas da norma ISO 6341:1996. Este procedimento é, de seguida, resumido.

Metodologia do microbioteste com o microcrustáceo *Daphnia magna*

1. Preparação da Água Doce Padrão

Colocou-se cerca de 800 mL de água destilada num balão volumétrico de 2 litros, onde se adicionou o conteúdo dos frascos das soluções salinas 1, 2, 3 e 4 (NaHCO₃, CaCl₂, MgSO₄ e KCl, respectivamente). Perfez-se o volume do balão com água destilada e agitou-se de modo a homogeneizar o meio. Este meio pode ser armazenado no frigorífico, no escuro, mas deve ser sempre utilizado à temperatura ambiente.

2. Eclosão das *ephippias*

A eclosão das *ephippias* deve ser realizada 3 ou 4 dias antes do início do teste. Colocou-se o conteúdo de um dos tubos com *ephippias* para o interior de um microcrivo, e passou-se por água corrente para remover quaisquer vestígios do meio conservador dos organismos. Transferiram-se as *ephippias* para uma placa de Petri, à qual foi adicionada "Água doce Padrão". A placa de Petri foi colocada numa câmara climatizada regulada para 20°C, a uma intensidade luminosa de 10000 lux, durante três dias.



Figura 7.20- Placa de Petri contendo *ephippias* e daphnias já eclodidas

3. Preenchimento das placas de teste com as amostras

Cada placa de teste é constituída por seis linhas e cinco colunas (Figura 7.19). A primeira linha (linha X ou de controlo) é preenchida com 10 ml de "Água doce Padrão". O controlo é efectuado apenas uma vez por teste. Para cada poço da linha 1 transferiu-se 10 ml da amostra, procedendo-se da mesma forma para as seguintes linhas (uma amostra por linha). Não foram efectuadas quaisquer diluições nas amostras, uma vez que se pretendia apenas determinar se uma dada amostra apresentava ou não toxicidade, e não calcular o valor de EC_{50} ou LC_{50} . De referir que, neste ensaio, apenas se preencheram dois poços para cada amostra, e não quatro.

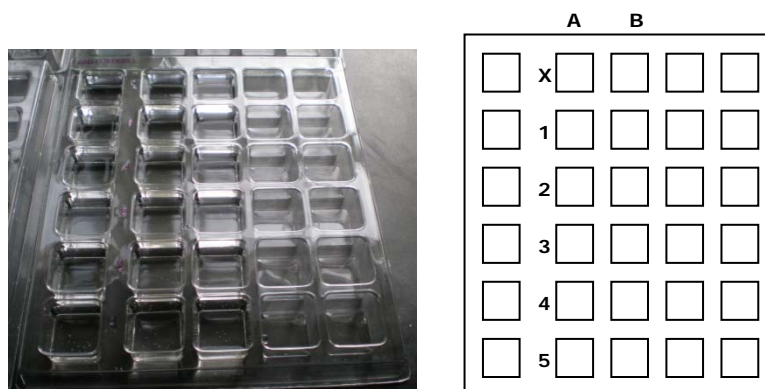


Figura 7.21- Placa de teste para realização do microbioteste Daphtoxkit F[®] magna, e sua representação esquemática

4. Transferência das neonatas para as placas de teste

Preenchidas as placas com as amostras, foram transferidas 10 neonatas para cada poço de passagem, com o auxílio de uma pipeta específica, fornecida como material do microbioteste. Finalmente, transferiram-se 5 neonatas para cada um dos poços das colunas A e B, tendo sempre o cuidado de utilizar uma micropipeta para cada linha, de modo a evitar possíveis contaminações. Esta transferência deve ser realizada sob uma mesa de luz, ou com o auxílio de um microscópio. No entanto, devido às dimensões dos organismos, não foi preciso recorrer a esse equipamento.

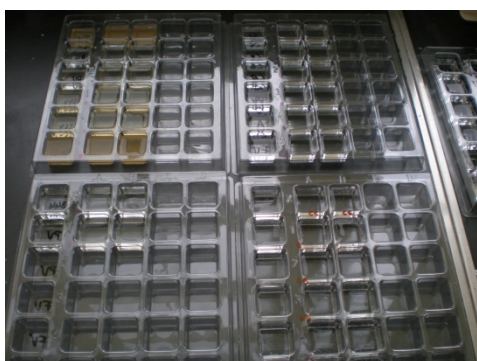


Figura 7.22 - Placas de teste preenchidas com as amostras de água, já com as daphnias nos poços

5. Incubação das placas de teste

Após o preenchimento de todos os poços, cobriram-se as placas de teste com parafilme e colocaram-se as respectivas tampas. De seguida as placas de teste foram colocadas numa câmara climatizada, regulada para 20°C, às escuras, durante um período total de 48 horas.

6. Leitura e registo dos resultados

A observação e registo de resultados foram efectuados após 24 e 48 horas. Os resultados são expressos em percentagem de imobilidade: para cada amostra é contado o número total de indivíduos imóveis, dividindo-se este valor pelo número total de organismos existentes nos poços relativos a cada amostra (Anexo XIII). Vale ainda a pena referir que são considerados imóveis todos os organismos que permaneçam imobilizados por um período mínimo de 15 segundos, mesmo que consigam mover as antenas.

De modo a averiguar se os testes estão a ser correctamente executados, nomeadamente a boa condição do material biológico, deve efectuar-se, periodicamente, um teste de referência. No presente trabalho, este teste foi elaborado com base num tóxico de referência, o dicromato de potássio, embora se possam utilizar outras substâncias. Este teste constitui uma forma de avaliação da precisão de um teste de toxicidade, uma vez que os resultados obtidos são comparados com valores de referência, fornecidos com os *Toxkits*, aferindo, assim, se os resultados obtidos se encontram, ou não, dentro dos valores aceitáveis. As diferenças que ocorrem, nesses valores, podem ter diversas origens: o estado fisiológico dos organismos do teste, diferenças genéticas que permitam diferentes níveis de tolerância aos produtos químicos, e o próprio modo de actuação do analista.

Para além dos procedimentos referidos, foram medidos os valores de condutividade e oxigénio das amostras durante o teste (Anexo XIV). No entanto, não foi possível determinar os valores de pH das amostras de água, devido a problemas técnicos.

7.2 Resultados e discussão

7.2.1 Níveis de exposição da água a pesticidas

A pesquisa de pesticidas em amostras de água, tanto superficial, como subterrânea, conduz frequentemente à detecção destas substâncias. Apresentam-se, então, neste ponto, os resultados relativos à ocorrência de pesticidas nas amostras de água colhidas na área em estudo, tendo sido pesquisadas as substâncias anteriormente referidas no Quadro 7.7. Os limites de detecção de cada um desses pesticidas ou metabolitos, encontram-se no Anexo XV.

No que diz respeito às amostras de água subterrânea, foi detectada a presença de pesticidas em apenas 10% das amostras. Quanto às amostras de água superficial, verificou-se que a frequência de detecção de, pelo menos, um pesticida, foi de 53%. O Quadro 7.9 resume essa situação.

Quadro 7.9 - Ocorrência de, pelo menos, um dos pesticidas analisados, nas amostras de água subterrânea e superficial colhidas na sub-região Alentejo Central, em 2008

Tipo de amostra	Nº de amostras analisadas	Nº de amostras, por nível de concentração		
		< LD	≤ 0.1 µg/L	> 0.1 µg/L
Subterrânea	10	9	0	1
Superficial	15	7	2	6
TOTAL	25	16	2	7

No total de amostras de água subterrânea, apenas 10% apresentaram níveis de, pelo menos, um pesticida, superiores a 0,1 µg/L⁴. Relativamente às amostras de água superficial, em 40% foram doseados níveis superiores a 0,1 µg/L, e, para 13% das amostras, níveis inferiores a esse valor. Nos restantes 47% das amostras, os níveis doseados foram inferiores aos limites de detecção.

Importa, também, referir que, de todos os pesticidas pesquisados, apenas se detectaram os herbicidas simazina e terbutilazina, sendo que este último se encontrou mais frequentemente, e em níveis mais elevados que o primeiro, como se pode constatar pela análise dos Quadros 7.10 e 7.11, relativos aos resultados obtidos para amostras de água subterrânea e superficial, respectivamente.

Quadro 7.10- Ocorrência dos pesticidas detectados nas amostras de **água subterrânea** colhidas na sub-região Alentejo Central, em 2008, e respectivas concentrações máximas

Pesticidas analisados	Nº de amostras analisadas	Nº de amostras, por nível de concentração			Concentração máxima (µg/L)
		< LD	≤ 0.1 µg/L	> 0.1 µg/L	
simazina	10	9	1	0	<0,05
terbutilazina	10	9	0	1	0,24

Quadro 7.11- Ocorrência dos pesticidas detectados nas amostras de **água superficial** colhidas na sub-região Alentejo Central, em 2008, e respectivas concentrações máximas

Pesticidas analisados	Nº de amostras analisadas	Nº de amostras, por nível de concentração			Concentração máxima (µg/L)
		< LD	≤ 0.1 µg/L	> 0.1 µg/L	
simazina	15	14	1	0	<0,05
terbutilazina	15	7	2	6	4,50

A simazina foi detectada, tanto em águas subterrâneas como superficiais, no nível máximo de <0,05 µg/L⁵. No entanto, para a terbutilazina, os valores máximos detectados foram 0,24 µg/L em águas subterrâneas e 4,50 µg/L em águas superficiais.

⁴ Valor paramétrico em águas para consumo humano, estabelecido pelo Decreto-Lei n.º 243/2001

⁵ O valor <0.05 µg/L corresponde ao limite de quantificação, ou seja, a menor quantidade de analito numa amostra, que pode ser determinada com exactidão. Geralmente, corresponde ao valor mais baixo da curva de calibração.

Para proceder a uma análise mais detalhada dos resultados, estes apresentam-se retratados nos Quadros 7.12 e 7.13.

Quadro 7.12- Níveis de resíduos dos pesticidas simazina e terbutilazina, nas amostras de água subterrânea colhidas na sub-região Alentejo Central, em 2008

	Identificação da amostra	Data de colheita	Nível detectado nas amostras (µg/L)	
			simazina	terbutilazina
Estremoz	1	17/04/08	<LD	<LD
	2	17/04/08	<LD	<LD
	3	17/04/08	<LD	<LD
Borba	4	17/04/08	<LD	<LD
Redondo	5	18/09/08	<LD	<LD
Reguengos	6	18/09/08	<LD	<LD
	7	18/09/08	<LD	<LD
	8	18/09/08	<LD	<LD
	9	18/09/08	<LD	<LD
	10	18/09/08	<0,05	0,24

Como se pode verificar através da análise do Quadro 7.12, relativo aos resultados obtidos nas análises às amostras de água subterrânea, apenas foram doseados níveis de pesticidas numa das amostras. Nessa mesma amostra, proveniente do concelho de Reguengos, estavam presentes os herbicidas simazina e terbutilazina, em níveis de <0,05 e 0,24 µg/L, respectivamente. Salienta-se, assim, a baixa frequência de detecção de pesticidas nas amostras de água subterrânea, com 90% das amostras cujos níveis doseados foram inferiores ao limite de detecção, percentagem na qual se encontra a amostra colhida numa captação de água para abastecimento público (amostra 3, da zona de Estremoz). No entanto, apesar do número restrito de captações analisadas, continuam a ser encontrados resíduos de pesticidas nas águas subterrâneas, em níveis cuja ordem de grandeza poderá ser indesejável, no que diz respeito tanto ao seu impacte ambiental, como aos seus efeitos tóxicos para o Homem, se essa água for utilizada para consumo humano. Também Cerejeira e colaboradores (2003) detectaram resíduos de simazina em concentrações superiores a 0,1 µg/L, em 5% das amostras de água subterrânea destinadas ao consumo humano, num total de 156 amostras provenientes das regiões Ribatejo e Oeste, entre 1991 e 1998.

Quanto às águas superficiais (Quadro 7.13), a frequência de detecção de pesticidas nas amostras de água, foi mais elevada. O doseamento de níveis de terbutilazina em apenas 10% das amostras de água subterrânea, contrasta com os 53% das amostras de água superficial onde se detectaram resíduos deste herbicida. Nas amostras relativas ao concelho de Estremoz, embora não tenham sido detectados quaisquer vestígios de simazina, foi onde se encontrou o nível máximo de terbutilazina, entre todas as amostras: 4,50 µg/L.

O herbicida simazina foi detectado apenas numa das amostras, o que corresponde a 7% da totalidade de amostras de água superficial, num nível inferior a 0,05 µg/L. A baixa frequência de detecção deste pesticida, quando comparada com a sua frequência de ocorrência em estudos anteriores, deverá estar relacionada com o facto de o uso de produtos fitofarmacêuticos contendo

simazina ter sido proibido em Portugal a partir de 10 de Setembro de 2004, tendo sido concedido um período de esgotamento de existências até 10 de Setembro de 2005. A terbutilazina veio substituir a simazina em várias culturas, incluindo a vinha. Ambas as substâncias, pertencentes ao grupo das triazinas, são consideradas lixiviáveis pelos índices de GUS e de Bacci & Gaggi, mas a terbutilazina apresenta uma menor afinidade para o compartimento água e um coeficiente de partição carbono orgânico-água superior ao da simazina, o que, *a priori*, representa um menor risco de contaminação das águas subterrâneas por lixiviação (Quadro 7.14). No entanto, refere-se que através do cálculo do índice PRISW-2 (*Long-Term Pesticide Risk Index for the Surface Water System*), se constatou que esta substância representa um risco muito elevado para o sistema água superficial, a médio/longo-prazo.

Quadro 7.13 - Níveis de resíduos dos pesticidas simazina e terbutilazina, nas amostras de água superficial colhidas na sub-região Alentejo Central, em 2008

	Identificação da amostra	Data de colheita	Nível detectado nas amostras (µg/L)	
			simazina	terbutilazina
Estremoz	A	17/04/08	<LD	<LD
	B	17/04/08	<LD	4,50
	C	17/04/08	<LD	<LD
	D	17/04/08	<LD	<0,05
	E	17/04/08	<LD	<LD
Borba	F	17/04/08	<LD	<LD
	G	17/04/08	<0,05	0,08
Ribeira do Vale do Vasco	H	18/09/08	<LD	0,16
Barragem da Vigia	I	18/09/08	<LD	0,21
Reguengos	J	18/09/08	<LD	<LD
	K	18/09/08	<LD	<LD
	L	18/09/08	<LD	1,02
	M	18/09/08	<LD	<LD
Barragem de Lucefecit	N	18/09/08	<LD	0,22
Rio Degebe	O	18/09/08	<LD	0,22

Quadro 7.14- Frequência de detecção dos pesticidas simazina e terbutilazina, nas amostras de água superficial colhidas na sub-região Alentejo Central, em 2008, e alguns aspectos relativos ao potencial de contaminação das águas subterrâneas dessas substâncias

Pesticidas analisados	Frequência de detecção ⁽¹⁾	Solubilidade na água (mg/L)	PED água (%)	DT50 solo (d)	K _{oc}	GUS	Índice de Bacci e Gaggi
simazina	8%	8,5	89,8	60	130	3,35	0,419
terbutilazina	36%	6,2	40,5	60	160	3,18	0,439

⁽¹⁾ Ocorrência em águas superficiais e subterrâneas

Na análise destes resultados, interessa salientar a detecção de pesticidas nas amostras de captações superficiais públicas. A barragem de Monte Novo (cuja principal linha de água é o Rio Degebe), para além de fornecer água para rega, tem como principal finalidade o abastecimento de água às redes públicas municipais. No caso das barragens do Luceférit e Vigia, estas tem como

principal finalidade fornecer água para rega, e secundariamente para a rede pública de abastecimento de água (INAG, 1999). Importa, então, referir que as amostras recolhidas no Rio Degebe, na barragem de Lucefecit e na barragem da Vigia, bem como na sua principal linha de água, a Ribeira de Vale do Vasco, todas apresentaram níveis de terbutilazina superiores a 0,1 µg/L, valor paramétrico para águas destinadas ao consumo humano.

Nos diplomas legislativos relativos à qualidade da água destinada ao consumo humano (Directiva n.º 98/83/CE e Decreto-Lei n.º 243/2001), estabelece-se que apenas necessitam de ser pesquisados os pesticidas cuja presença seja provável num determinado abastecimento de água. Na zona do Alentejo Central, área alvo deste estudo, os pesticidas a pesquisar, em 2008, são os seguintes: cimoxanil e MCPA em águas superficiais, e clortolurão, linurão, metalaxil, e terbutilazina, em águas subterrâneas. Destas, apenas a terbutilazina consta do elenco de substâncias analisadas nas amostras de água, no âmbito do presente trabalho. Embora se tenham doseado níveis superiores a 0,1 µg/L de terbutilazina em todas as captações de água superficial destinadas ao consumo humano, salienta-se o facto de a pesquisa desta substância ser apenas necessária em abastecimentos de origem subterrânea. Todavia, após consulta de um relatório do Instituto Regulador de Águas e Resíduos (IRAR, 2007) relativo aos dados da qualidade da água para consumo humano no ano de 2007, verificou-se que não foram relatados quaisquer incumprimentos ao valor paramétrico relativo ao nível de pesticidas, nos concelhos abrangidos pelo presente estudo.

As duas substâncias detectadas no âmbito deste estudo, são também frequentemente detectadas em águas superficiais e subterrâneas, não só a nível nacional, como internacional. Numa revisão apresentada por Funari e colaboradores (1995), a partir de estudos levados a cabo na Europa e na América do Norte, a simazina foi detectada em 2% das amostras de água subterrânea, com níveis entre 0,08 e 35 µg/L. Para a terbutilazina, embora não tenham sido apurados dados do mesmo calibre, foram detectados níveis máximos de resíduos entre 0,07 e 1,92 µg/L. Também num estudo de Kolpin *et al.* (1998) nos EUA, a simazina fazia parte das substâncias mais frequentemente detectadas (18%) em águas subterrâneas. A nível europeu, Konstantinou *et al.* (2006) apresentam uma revisão de vários projectos e estudos de monitorização acerca da contaminação de águas superficiais com pesticidas, referindo a presença de simazina e terbutilazina em Espanha, França, Itália e Alemanha. Ainda segundo o mesmo autor, a presença de simazina estende-se ao Reino Unido, Holanda, e Portugal. Em Itália, Griffini e colaboradores (1997) detectaram resíduos de simazina e terbutilazina em 8 e 86%, respectivamente, das amostras de água superficial. A simazina foi detectada em níveis máximos de 0,30 µg/L, e a terbutilazina atingiu níveis de 0,96 µg/L.

Deste modo, relativamente à simazina, é possível concluir que os níveis de resíduos quantificados no âmbito do presente trabalho, são bastante inferiores aos referidos nos vários estudos a nível mundial, facto que seria de esperar, uma vez que os trabalhos citados decorreram enquanto a utilização de simazina estaria autorizada. No entanto, nesses mesmos estudos, dosearam-se níveis máximos de terbutilazina inferiores aos observados neste trabalho, nomeadamente em águas superficiais.

São, também, vários os estudos que relatam a ocorrência das duas substâncias em questão em Portugal, tanto em águas superficiais como subterrâneas. Cerejeira e colaboradores (2003) apresentaram uma revisão de vários estudos efectuados, em águas superficiais e subterrâneas. Em amostras de água superficial da bacia do Tejo (1983 a 1999), foram detectados resíduos de simazina, num nível máximo de 0,294 µg/L. Em águas subterrâneas do Ribatejo e Oeste, o nível máximo de simazina foi de 0,43 µg/L. Por sua vez, Batista (2003) relata os resultados de vários estudos levados a cabo nas regiões do Ribatejo e Oeste e Beira Litoral, no período de 1996 a 2000. Num total de 241 captações de água subterrânea, foram detectados resíduos de simazina em 31%, e 5,8% das amostras apresentaram concentrações deste pesticida superiores a 0,1 µg/L. O nível máximo doseado foi de 2,39 µg/L, superior ao “valor guia” (*guide level*) definido pela WHO (2 µg/L), mas inferior ao aconselhado pela U.S. EPA (4 µg/L). É também referida a ocorrência de terbutilazina em apenas uma captação, e em concentração inferior a 0,05 µg/L (Batista *et al.*, 2000, 2002; Cerejeira *et al.*, 2000; Silva-Fernandes *et al.*, 1999). Num estudo que decorreu no âmbito do Projecto Agro 530, durante o período 2004-2006 nalgumas áreas abrangidas pela Zona Vulnerável do Tejo, foram detectadas as seguintes concentrações máximas de simazina: 0,84 µg/L em águas subterrâneas, e 1,72 µg/L em águas superficiais. A terbutilazina foi detectada apenas em águas superficiais, numa concentração máxima de 0,72 µg/L (Leão de Sousa *et al.*, 2007).

No presente trabalho, nenhuma das substâncias ultrapassou os níveis impostos pelas entidades anteriormente referidas. Nem mesmo o valor máximo de terbutilazina detectado (4,5 µg/L) atingiu o nível referido pela WHO (7 µg/L). A U.S. EPA não tem níveis definidos para a terbutilazina. À semelhança do presente trabalho, também em Silva *et al.* (2008) não se ultrapassaram os referidos níveis de simazina e terbutilazina, em águas superficiais e subterrâneas de um ecossistema vitícola no Alentejo, durante o período 2004-2006, apesar de terem sido detectadas concentrações destes pesticidas superiores ao valor paramétrico de 0,1 µg/L.

Um outro aspecto que merece destaque, prende-se com a necessidade de desenvolver metodologias analíticas para o conjunto de substâncias activas homologadas para a cultura da vinha, alargando o leque de substâncias pesquisadas no Laboratório de Ecotoxicologia do ISA/DPPF (Quadro 7.7). As únicas substâncias, actualmente utilizadas na cultura da vinha, que fazem parte do elenco de substâncias pesquisadas, são os herbicidas diclobenil, pendimetalina e terbutilazina, e o insecticida clorpirifos. Destas substâncias, apenas o diclobenil apresenta elevada afinidade para a água e um elevado potencial de lixiviação, como foi visto no ponto 6. Por sua vez, a terbutilazina, embora apresente média afinidade para a água, é considerada lixiviável. No entanto, apenas a terbutilazina faz parte da lista de pesticidas mais frequentemente utilizados pelos viticultores da zona, de acordo com as respostas obtidas nos inquéritos efectuados (Quadro 7.5). A interligação deste factos pode, então, ser relevante para a compreensão dos resultados obtidos, uma vez que se detectaram apenas os herbicidas simazina e terbutilazina nas amostras de água. Embora, actualmente, não esteja autorizada a utilização de simazina, este foi um herbicida residual amplamente utilizado, na cultura da vinha e não só, até ter sido retirado do mercado. O facto de ainda se detectarem resíduos de simazina nas amostras de água, está de acordo com a elevada

persistência ambiental deste composto. Refere-se, ainda, que esta é uma das substâncias consideradas prioritárias, no âmbito da Directiva 2000/60/CE.

Depois de discutidos estes factos, evidencia-se o interesse do desenvolvimento dessas metodologias, impossível no período do presente trabalho, a novas substâncias activas, expandindo o elenco de pesticidas analisados no Laboratório de Ecotoxicologia em questão, principalmente no âmbito de estudos relacionados com a exposição da água a pesticidas, em ecossistemas vitícolas.

7.2.2 Níveis de toxicidade para organismos aquáticos

Neste ponto, serão apresentados os resultados obtidos, relativamente aos níveis de toxicidade nas amostras de água, obtidos para os organismos aquáticos em estudo.

7.2.2.1 *Pseudokirchneriella subcapitata*

Os resultados relativos à toxicidade das amostras de água subterrânea para a alga *P. subcapitata*, apresentam-se, graficamente, na Figura 7.23.

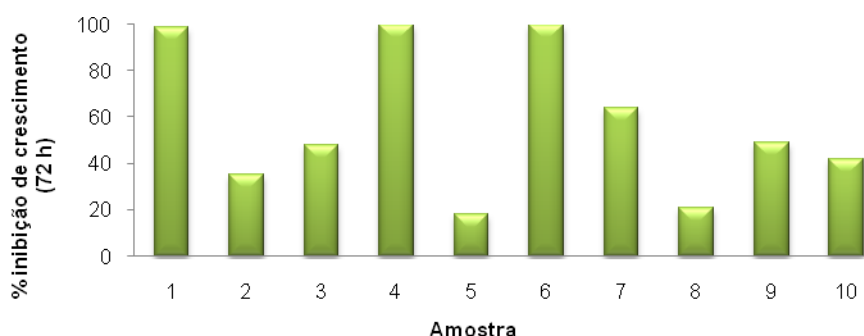


Figura 7.23- Efeitos tóxicos das amostras de água subterrânea colhidas na sub-região Alentejo Central, em 2008, para a alga *P. subcapitata*

Analisando os resultados obtidos, pode constatar-se que, para quatro amostras (40%), a percentagem de efeito, neste caso, de inibição de crescimento da alga, foi superior a 50%. O mais elevado nível de toxicidade obtido foi de 100%, e o mais baixo de 18%. Como visto anteriormente, no Quadro 7.12, em apenas uma das amostras de água subterrânea foram doseados níveis de pesticidas (amostra 10). Nessa mesma amostra, a percentagem de inibição de crescimento foi de 42%. Em todas as outras amostras, não foram detectados quaisquer resíduos de pesticidas, pelo que, de modo geral, não é possível estabelecer uma relação linear entre os níveis de efeito obtidos nos ensaios de toxicidade, e os níveis de exposição a pesticidas. Deste modo, os níveis de efeitos tóxicos nas amostras, deverão estar relacionados com outros produtos ou factores, não analisados neste trabalho. Num estudo de Silva *et al.* (2008), foram determinados efeitos tóxicos para *P. subcapitata* num máximo de 82,56%, em águas subterrâneas de um ecossistema vitícola no Alentejo. Nesse mesmo estudo, em águas superficiais não se verificaram quaisquer efeitos tóxicos para a alga.

Quanto às amostras de água superficial (Figura 7.24), determinou-se uma percentagem de efeito igual ou superior a 50%, em 54% das amostras. A mais elevada percentagem de efeito obtida foi de 100% (amostra C). Importa referir que os resultados relativos às amostras F e L não são apresentados, uma vez que não foi possível efectuar o teste com a alga *P. subcapitata* para estas amostras, devido a problemas logísticos.

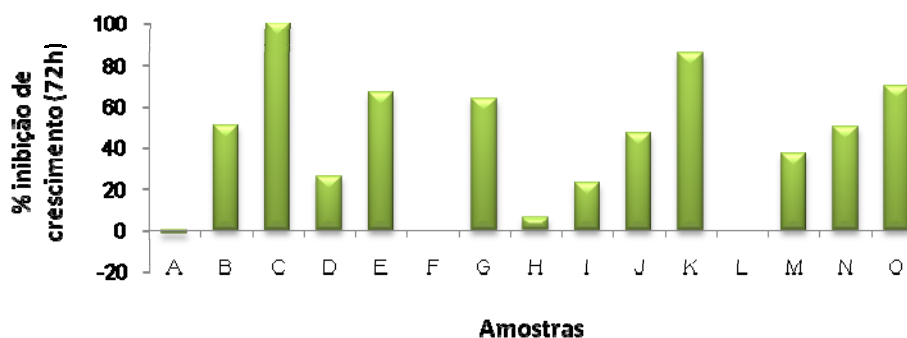


Figura 7.24- Efeitos tóxicos das amostras de água superficial colhidas na sub-região Alentejo Central, em 2008, para a alga *P. subcapitata*

De referir, também, o resultado obtido para a amostra A, em que a percentagem de inibição de crescimento foi negativa, considerando-se que houve um estímulo no crescimento das algas.

Na tentativa de relacionar os níveis de efeito obtidos nos ensaios de toxicidade, e os níveis de exposição a pesticidas, procedeu-se à análise do Quadro 7.15.

Quadro 7.15- Efeitos tóxicos e níveis de exposição a pesticidas das amostras de água superficial colhidas na sub-região Alentejo Central, em 2008

Amostra	A	B	C	D	E	G	H	I	J	K	M	N	O
% efeito (72h)	-2	51	100	26	67	64	6	23	47	86	37	50	70
Nível máx. exposição (µg/L)	<LD	4,50	<LD	<0,05	<LD	0,105	0,16	0,21	<LD	<LD	<LD	0,22	0,22

Na amostra B, cujo nível de pesticidas doseado foi o mais elevado, entre todas as amostras, a percentagem de inibição do crescimento das algas foi de 51%. Por sua vez, a amostra C, cuja percentagem de efeito foi de 100%, apresentou um nível de pesticidas inferior ao limite de detecção. Mais uma vez, não foi possível estabelecer uma relação entre os níveis de efeito obtidos nos ensaios de toxicidade, e os níveis de exposição a pesticidas. Apesar de estes dois herbicidas serem classificados como muito tóxicos para algas (EC, 2001), a toxicidade das amostras para este organismo dever-se-à a outros produtos ou factores, que não se tiveram em conta no presente estudo. Os valores de toxicidade para o organismos testado, poderão, provavelmente, estar relacionados com efeitos indesejáveis nestes organismos resultantes da mistura conjunta de vários compostos. Os resultados obtidos no presente trabalho podem ser comparados com um estudo que decorreu no âmbito do Projecto Agro 530, no qual, para a alga *P. subcapitata*, o valor máximo de inibição de crescimento observado foi de 100%, em águas superficiais provenientes da Zona Vulnerável do Tejo (Leão de Sousa *et al.*, 2007).

Os resultados obtidos para a alga *P. subcapitata*, sugerem que os herbicidas simazina e terbutilazina apresentam baixo perigo sobre este organismo, nas concentrações apuradas, mas importa referir que os valores de EC₅₀ para algas, relativos aos pesticidas detectados, são bastante superiores aos níveis doseados nas amostras de água. Num cenário de *worst-case*, os valores de EC₅₀ são 0,042 e 0,016 mg/L (Tomlin, 2006), para a simazina e terbutilazina, respectivamente, níveis bastante superiores aos detectados no presente trabalho.

7.2.2.2 *Daphnia magna*

Os valores de toxicidade para este microcrustáceo, traduzidos na percentagem de imobilidade após 48 horas de exposição, encontram-se descritos nas próximas linhas. A Figura 7.25 ilustra os resultados obtidos para as amostras de água subterrânea. Verificou-se que 80% das amostras apresentaram uma percentagem de efeito, neste caso imobilidade, superior ou igual a 50%. Refere-se ainda que 4 amostras de água subterrânea (40%) apresentaram uma percentagem de efeito de 90%, e 2 amostras (20%), de 100% de imobilidade.

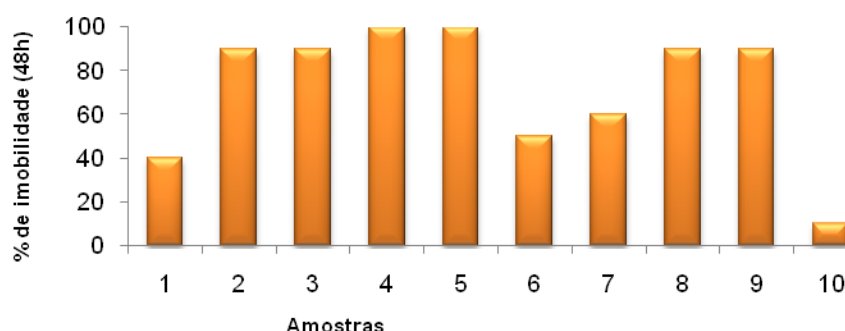


Figura 7.25- Efeitos tóxicos das amostras de água subterrânea colhidas na sub-região Alentejo Central, em 2008, para o microcrustáceo *D. magna*

De um modo geral, não é possível estabelecer uma relação linear entre os níveis de efeito obtidos nos ensaios de toxicidade, e os níveis de exposição a pesticidas. Apesar de, terem sido determinadas elevadas percentagens de efeito para as daphnias, a toxicidade poderá não ser proveniente da presença de pesticidas, pois apenas se dosearam níveis de pesticidas numa das amostras (amostra 10), amostra essa que, por sua vez, apresenta uma percentagem de efeito de 10%. Este último aspecto, poderá ser justificado pelo facto de apenas ter sido detectada, nessa amostra, a presença de substâncias herbicidas, que não deverão afectar este microcrustáceo. Deste modo, os níveis de efeitos tóxicos nas amostras, deverão estar relacionados com outros produtos ou factores, não analisados no presente trabalho.

Quanto às amostras de água superficial, os níveis de toxicidade não se apresentaram tão elevados, comparativamente aos da água subterrânea, com apenas 13% das amostras a apresentarem uma percentagem de efeito superior a 50%. Os resultados encontram-se graficamente descritos na Figura 7.26.

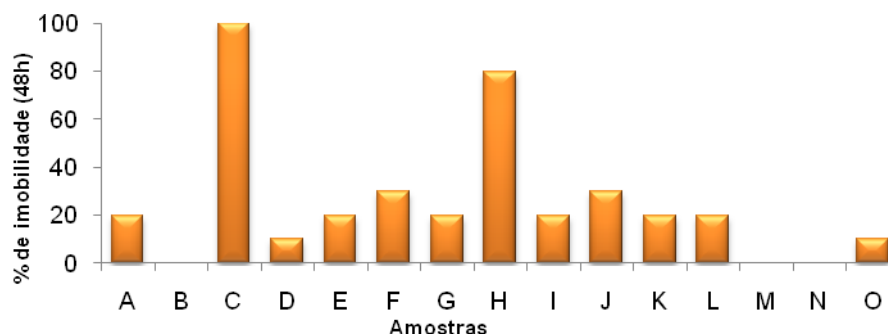


Figura 7.26- Efeitos tóxicos das amostras de água superficial colhidas na sub-região Alentejo Central, em 2008, para o microcrustáceo *D. magna*

Apesar de o valor máximo relativo à percentagem de efeito ser 100%, este foi determinado em apenas uma das amostras (amostra C). De referir, ainda, que em 20% das amostras não foi registado qualquer efeito tóxico; em 13% das amostras, os efeitos foram de 10%; e, em 40% das amostras de água superficial, 20% foi a percentagem de efeito observado. À semelhança do presente trabalho, também num estudo de Silva *et al.* (2008) se determinaram efeitos tóxicos máximos para *D. magna* de 100%, em águas subterrâneas de um ecossistema vitícola do Alentejo. Em águas superficiais provenientes de canteiros de arroz, Cerejeira *et al.* (1998) determinaram também esse mesmo nível máximo de efeitos tóxicos neste organismo. Já num estudo decorrido no âmbito do Projecto Agro 530, o valor máximo de efeito para este microcrustáceo não ultrapassou os 85%, em águas superficiais da Zona Vulnerável do Tejo, onde a cultura da vinha estava presente (Leão de Sousa *et al.*, 2007).

Mais uma vez, não é possível estabelecer uma relação linear entre os níveis de efeito obtidos nos ensaios de toxicidade, e os níveis de exposição a pesticidas, de um modo geral. Nas amostras B e L, onde os níveis de terbutilazina doseados foram de 4,50 e 1,02 µg/L, a percentagem de efeito foi de 0% e 20%, respectivamente. Poder-se-á, então, afirmar que, de um modo geral, as amostras de água superficial apresentaram baixa toxicidade para o organismo *Daphnia magna*, salvo duas excepções. Esta situação poderá estar relacionada com o facto de os níveis de pesticidas doseados nas amostras serem, regra geral, bastante inferiores aos valores de LC₅₀ dos organismos em questão⁶, para os compostos em questão. Para a simazina, o LC₅₀ para os crustáceos é >100 mg/L, e para a terbutilazina, 21 mg/L (num cenário de *worst-case*). No entanto, apesar de os níveis de exposição a pesticidas das amostras em questão serem inferiores aos valores de de LC₅₀ para crustáceos, em mistura poderão causar efeitos indesejáveis neste organismo. Todavia, interessa referir que os valores de LC₅₀ apresentados neste trabalho, são os valores para a substância activa pura.

Embora a terbutilazina seja considerada como perigosa (o que não se verifica para a simazina) segundo a classificação ecotoxicológica dos pesticidas de acordo com a toxicidade para crustáceos (EC, 2001), os resultados obtidos para *D. magna* sugerem que este herbicida apresenta baixo perigo sobre o microcrustáceo, nas concentrações apuradas.

⁶ Na bibliografia consultada (Tomlin, 2006), os dados existentes são referentes à concentração letal média (LC₅₀), e não à concentração efectiva média (EC₅₀).

8. CONCLUSÕES

A actual preocupação da sociedade acerca do impacte da agricultura no ambiente, prende-se, muitas vezes, com a utilização de pesticidas. A dinâmica destas substâncias no ambiente é complexa, podendo conduzir a contaminações dos vários compartimentos ambientais, pelo que é fundamental dar resposta ao importante desafio de criar condições que contribuam para que a devida protecção das culturas e seus produtos, se faça com o mínimo impacte possível no ambiente. Em particular, o valor, escassez e vulnerabilidade do compartimento água, justificam a urgência da gestão deste valioso recurso, cuja integridade e qualidade não deveriam ser postas em causa, numa estratégia de agricultura sustentável. Perante este cenário, as exigências são cada vez mais estreitas, e têm vindo a ser traduzidas em vários níveis, de que são exemplo as várias Directivas Comunitárias, referidas ao longo do presente trabalho. Também os essenciais estudos de monitorização, se afiguram cada vez mais frequentes.

É necessário ter presente que a gestão adequada dos pesticidas, contribui para a minimização da contaminação da água, tanto subterrânea, como superficial, com estes produtos. Enfatiza-se, então, a primordial importância da adopção de medidas preconizadas para a redução do impacte dos pesticidas, não só no compartimento água, mas no ambiente em geral, bem como na saúde humana, quer em áreas de produção vitícola, como em todas as outras áreas agrícolas, entrando em linha de conta com as particularidades e vulnerabilidade de cada ecossistema.

A avaliação da distribuição ambiental prevista, por modelação, e do potencial de lixiviação das substâncias activas homologadas para a cultura da vinha, em Portugal, destacou um vasto elenco de moléculas cuja utilização deverá considerar a sua tendencial distribuição e afinidade para o compartimento água. Considerando, esta informação, como um instrumento de apoio à tomada de decisão, e aspirando à selecção de substâncias com um menor impacte ambiental, consoante o ecossistema em questão, esta foi complementada com a informação relativa à caracterização da toxicidade para aves, peixes, crustáceos, algas, abelhas, minhocas e mamíferos, dessas mesmas substâncias activas. Salienta-se a dificuldade na obtenção de informações relativas a dados toxicológicos e ecotoxicológicos, para um elevado número de substâncias, nomeadamente as necessárias ao cálculo dos índices de classificação do potencial risco ambiental, para três sistemas ambientais. Seria de todo o interesse o investimento de tempo e recursos, em estudos que promovessem a definição de algumas dessas informações, englobando, também, determinados grupos de organismos que são, muitas vezes, negligenciados a vários níveis, de que são exemplo os microrganismos do solo ou os artrópodes benéficos. Considera-se a existência dessa informação, como um passo significativo no desenvolvimento de procedimentos que permitam a avaliação do perigo ambiental dos pesticidas.

O presente trabalho pretendeu, ainda, contribuir para a avaliação do impacte de pesticidas sobre a qualidade dos recursos hídricos, superficiais e subterrâneos, em diversos ecossistemas vitícolas, nos concelhos de Borba, Estremoz, Redondo, e Reguengos de Monsaraz, da sub-região Alentejo Central. Procedeu-se, nesse âmbito, à realização de inquéritos a alguns viticultores destas áreas, na tentativa de aprofundar o conhecimento acerca de algumas práticas agrícolas relacionadas

com o uso de produtos fitofarmacêuticos, por eles adoptadas. Através da determinação dos níveis de exposição da água a pesticidas, bem como da avaliação dos efeitos tóxicos para organismos aquáticos, procurou-se avaliar a qualidade de águas subterrâneas e superficiais, cujos diversos locais de amostragem se encaixaram num cenário vitícola.

Foi recolhido um total de vinte e cinco amostras de água, dez de água subterrânea, e quinze de água superficial. Através da técnica de microextração em fase sólida (SPME), seguida da identificação e quantificação por cromatografia acoplada a espectrometria de massa (GC-MS), foram detectados, tanto nas amostras de água subterrânea, como de água superficial, as moléculas herbicidas simazina e terbutilazina. A terbutilazina foi a substância mais frequentemente doseada, com uma frequência de detecção de 10% e 53%, em amostras de água subterrânea e superficial, respectivamente. Para esta substância, os valores máximos detectados foram 0,24 µg/L em águas subterrâneas, e 4,50 µg/L em águas superficiais. Quanto à simazina, esta foi sempre doseada em níveis inferiores a 0,05 µg/L, com uma frequência de detecção de 10% e 7%, em águas subterrâneas e superficiais, respectivamente, embora a sua utilização seja proibida desde 10 de Setembro de 2005. Nenhuma das substâncias foi doseada em níveis superiores aos valores guia definidos pela WHO para águas destinadas ao consumo humano. Também o valor limite de simazina nas águas para consumo humano, referido pela U.S. EPA, não foi ultrapassado. No entanto, todas as amostras de água superficial destinadas ao abastecimento público, apresentaram níveis de terbutilazina superiores a 0,1 µg/L, valor paramétrico para águas destinadas ao consumo humano (Decreto-Lei nº 243/2001). Embora esta seja uma substância cuja análise não é obrigatória em águas superficiais, nos abastecimentos públicos da área em questão, sendo-o apenas nos abastecimentos provenientes de águas subterrâneas, os resultados obtidos reportam à necessidade de adopção de medidas mitigadoras, dirigidas à prevenção e redução do impacto proveniente do uso de pesticidas.

Quanto à avaliação dos efeitos tóxicos das amostras de água para a alga *Pseudokirchneriella subcapitata* e o microcrustáceo *Daphnia magna*, observou-se, para ambos os organismos, um máximo de efeito tóxico de 100%, tanto em águas subterrâneas como superficiais.

Nas amostras de água subterrânea, 80% apresentaram uma percentagem de efeito igual ou superior a 50% para *D. magna*. Para a alga *P. subcapitata*, 40% das amostras apresentaram uma percentagem de efeito superior a 50%. Quanto às amostras de água superficial, 13% apresentaram uma percentagem de efeito superior a 50% para *D. magna*. No que diz respeito à alga *P. subcapitata*, 54% das amostras apresentaram uma percentagem de efeito igual ou superior a 50%. No entanto, não foi possível estabelecer uma relação directa entre os efeitos tóxicos e os níveis de exposição das amostras de água obtidos. Verifica-se pois, que a toxicidade das amostras de água para os organismos em questão, não deverá estar relacionada com os níveis de simazina e terbutilazina doseados, existindo vários produtos ou factores, não contemplados no presente trabalho, que poderão ser responsáveis pelos efeitos tóxicos observados, tanto nas algas, como nos microcrustáceos. A mistura de vários compostos presentes, poderá ser apontada como uma das causas dos valores de toxicidade elevados para os organismos testados.

Importa, ainda, referir o interesse do desenvolvimento de metodologias analíticas para o conjunto de substâncias activas homologadas para a cultura da vinha, alargando o leque de

substâncias pesquisadas no Laboratório de Ecotoxicologia do ISA. Das vinte e cinco substâncias pesquisadas nas amostras de água, apenas quatro estão homologadas para a vinha, não correspondendo, na sua maioria, a substâncias muito utilizadas pelos viticultores da área em estudo, como se pôde apurar pelos inquéritos efectuados. Este pode ser um facto considerado relevante para a compreensão dos resultados obtidos, e sugere o interesse, em estudos futuros, da inserção de novas moléculas, na lista de pesticidas pesquisados no Laboratório. Neste âmbito, pela sua ampla utilização na área de estudo, e tendo em conta aspectos como a afinidade para o compartimento água, o potencial de lixiviação, o perigo ambiental no sistema água superficial e impacte ecotoxicológico para o biota aquático sugerem-se os fungicidas carbendazime, cimoxanil, penconazol e tebuconazol; o insecticida deltametrina; e os herbicidas diurão, glufosinato de amónio e linurão.

No que diz respeito aos inquéritos efectuados aos viticultores das zonas de Borba, Estremoz, Redondo e Reguengos de Monsaraz, não se conseguiram alcançar todos os objectivos a que este procedimento se propunha. Apesar de se ter obtido informação acerca das principais práticas agrícolas relacionadas com o uso de pesticidas, e das substâncias activas mais frequentemente utilizadas na cultura da vinha, não foi possível determinar as quantidades de pesticidas aplicadas, dadas algumas limitações nas respostas de grande parte dos agricultores inquiridos. Foi, no entanto, possível concluir, que os fungicidas são o tipo de pesticida mais utilizado na cultura da vinha, na região, no que diz respeito tanto às quantidades aplicadas, como à frequência de aplicação.

Através das respostas obtidas nos inquéritos efectuados, salienta-se o significativo papel dos técnicos responsáveis pelas vendas de produtos fitofarmacêuticos, nas casas comerciais, e dos técnicos das zonas agrárias, no aconselhamento dos viticultores quanto à selecção dos pesticidas a utilizar. Deste facto, urge a necessidade de formação contínua e multidisciplinar destas entidades, fulcral para um correcto aconselhamento dos utilizadores finais dos pesticidas. É fundamental uma consciencialização, por parte dos técnicos e agricultores, relativa ao impacte que os pesticidas podem gerar no ambiente, a todos os níveis, para que se possam promover e adoptar as medidas necessárias à minimização dessa perturbação ambiental, que passam por uma adequada gestão desses factores de produção. Afigura-se, assim, fundamental, o desenvolvimento de sistemas de apoio à tomada de decisão, a implementar a nível nacional, bem como o reforço da fiscalização, a vários níveis relacionados com a utilização de produtos fitofarmacêuticos, não esquecendo a importância da adopção de medidas de mitigação para redução do impacte ambiental de pesticidas, algumas das quais foram mencionadas no presente trabalho.

Realça-se ainda o interesse do desenvolvimento de estudos, para a avaliação do impacte ambiental de pesticidas em áreas de olival, na região alvo do presente estudo. Esta é uma cultura bastante importante no Alentejo, e, para além da sua área ter vindo a aumentar nos últimos anos, tem também vindo a ser conduzida de modo cada vez mais intensivo, o que sugere maiores preocupações a nível de impacte ambiental.

Evidencia-se, assim, a contribuição de estudos de campo e laboratório, combinados com a aplicação de modelos, numa abordagem integrada, para uma melhor compreensão e avaliação da distribuição e destino ambiental dos pesticidas, nos ecossistemas agrícolas, que, por sua vez, constituem um tributo valioso para uma adequada gestão agro-ambiental.

Referências bibliográficas

- AEP (ASSOCIAÇÃO EMPRESARIAL DE PORTUGAL) (2004)- <http://www.aeportugal.pt/>
Acesso em: 29 de Agosto de 2008
- AGRITOX - *Base de données sur les substances actives phytopharmaceutiques*.
Disponível em: <http://www.dive.afssa.fr/agritox/php/fiches.php>
Acesso em: 10 de Abril de 2008
- AGUILAR, C., PEÑALVER, S., POCURULL, E., BORRUL, F. & MARCÉ, R.M. (1998)- Solid-phase microextraction and gas chromatography with mass spectrometric detection for the determination of pesticides in aqueous samples. *Journal of Chromatography A*, **795**: 105-115.
- ALLER, L., BENNET, T., LEHR, J.H., PETTY, R. & HACKETT, G. (1987)- *DRASTIC: a standardized system for evaluating groundwater pollution potential using hydrogeological setting*. U.S.EPA Report 600/2- 87/035, Ada, OK, USA, 455p.
- ALMEIDA, C., MENDONÇA, J.J.L., JESUS, M.R. & GOMES, A.J. (2000a)- *Sistemas aquíferos de Portugal Continental- Maciço Antigo (A)*. SNIRH, INAG: 3-42.
- ALMEIDA, C., MENDONÇA, J.J.L., JESUS, M.R. & GOMES, A.J. (2000b)- *Sistemas aquíferos de Portugal Continental- Sistema Aquífero Estremoz-Cano (A4)*. SNIRH, INAG: 66-79.
- ALPENDURADA, M.F. (2000)- Solid-phase microextraction: a promising technique for sample preparation in environmental analysis. *Journal of Chromatography A*, **889**: 3-14.
- AMARO, P. (1990)- O acto responsável em protecção das plantas e a protecção integrada. *Agros*, Jan-Julho, **90**: 4-8
- AMARO, P. (1999)- Os riscos dos pesticidas em agricultura serão motivo de preocupação em Portugal? *Vida Rural*, **1653**, Set. 99: 20-24. *In: Amaro- Para a optimização da protecção integrada e da produção integrada até 2006*: 51-60.
- AMARO, P. (2003)- *A Protecção Integrada*. ISA/Press, Lisboa, 446p.
- AMARO, P. (2007)- *A política de redução dos riscos dos pesticidas em Portugal*. ISA/Press, Lisboa, 167p.
- AMARO, P. & COUTO, C. (2001)- Os inimigos da vinha e os pesticidas utilizados no seu combate em protecção integrada. *In: P. Amaro (Ed.), Manual técnico de protecção integrada da vinha na região norte*. INIAP, Lisboa, 148p.
- ANIPLA (1996)- Mercado da protecção de plantas em Portugal e sua evolução. *Simp. Prot. Pl. Agr. Amb., Oeiras, Maio 96*: 55-67. (*cit in Amaro, 2003*)
- ARIAS-ESTÉVEZ, M., LÓPEZ-PERIAGO, E., MARTÍNEZ-CARBALLO, E., SIMAL-GÁNDARA, J., MEJUTO, J.C. & GARCÍA-RÍO, L. (2008)- The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, ecosystems & Environment*, **123**: 247-260.
- ARTHUR, C.L., KILLAN, L., BUCHHOLZ, K. & PAWLISZYN, J. (1992)- Automation and optimization of solid-phase microextraction. *Anal. Chem.*, **64**:1960-1966. (*cit in Batista, 2003*)
- BACCI, E. (1994)- *Ecotoxicology of organic contaminants*. CRC Press/Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Florida, USA, 165p.
- BACCI, E. & GAGGI, C. (1993)- Simple models for ranking pesticide mobility from soils. *In: A.M. Del Re, E. Capri, S.P. Evans, P. Natali & M. Trevisan (Ed.)- Proc. IX Symposium on Pesticide Chemistry. Mobility and degradation of xenobiotics. Piacenza, Italy, 12-13 Oct. 1993*: 209-219.
- BATISTA, S. (1996) – *A utilização de pesticidas na cultura do milho e a qualidade da água subterrânea na Zona Agrária do Baixo Sorraia*. Rel. Final Eng. Agron., ISA, UTL, Lisboa, 96p.
- BATISTA, S. (2003) – *Exposição da água subterrânea a pesticidas e nitratos em ecossistemas agrícolas do Ribatejo e Oeste e da Beira Litoral*. Diss. Dout., ISA, 464p.
- BATISTA, S., CEREJEIRA, M.J., TRANCOSO, A., CENTENO, M. & SILVA-FERNANDES, A.M. (1998)- Pesticidas e nitratos em águas subterrâneas na região do Oeste e Ribatejo e Oeste em 1996. *Actas 4º Congresso da Água, FIL, Lisboa, 23-27 Março 1998*, 15p.
- BATISTA, S., SILVA, E. & CEREJEIRA, M.J. (2006)- Minimização da contaminação da água subterrânea através do uso sustentável de pesticidas. *Revista de Ciências Agrárias*, **XXIX**: 45-57.
- BATISTA, S., SILVA, E. & CEREJEIRA, M.J. (2007)- Contaminação difusa e pontual da água subterrânea com pesticidas no Ribatejo e Oeste e na Beira Litoral. *Recursos Hídricos*, **28** (1): 53-68.
- BATISTA, S., SILVA, E., GALHARDO, S., VIANA, P & CEREJEIRA, M.J. (2002)- Evaluation of Pesticide Contamination of Ground Water in two Agricultural Areas of Portugal. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **82** (8–9): 601–609.
- BATISTA, S., VIANA, P. & CEREJEIRA, M.J. (2000) – *Exposição de águas subterrâneas a pesticidas e nitratos (1998-2000)*. Relatório Final do Projecto DGA/ISA, SAPI, DPPF, ISA, UTL, Lisboa, 93p.

- BELARDI, R.P. & PAWLISZYN, J. (1989)- *The application of chemically fused silica fibers in the extraction of organics from water matrix samples and their rapid transfer to capillary columns*. Water Poll. Res. J. Canada, **24**: 37-41. (cit in Batista, 2003)
- BELTRAN, J, LÓPEZ, F.J. & HERNÁNDEZ, F. (2000)- Solid-phase microextraction in pesticide residue analysis. *Journal of Chromatography A*, **885**: 389–404.
- BOOBIS, A.R., OSSENDORP, B.C., BANASIAK, U., HAMEY, P.Y., SEBESTYEN, I., MORETTO, A. (2008)- Cumulative risk assessment of pesticide residues in food. *Toxicology Letters*, **180**, 137-150.
- CALAMARI, D. & BACCI, E. (1987)- Environmental distribution and fate of pesticides. A predictive approach. In: L.G. Costa & S.D. Murphy (Eds.)- *Toxicology of pesticides: experimental, clinical and regulatory perspectives*. NATO ASI Series, vol H **13**: 171-184. (cit in Cerejeira, 1993)
- CARDOSO, J.C. (1974)- *A classificação dos solos de Portugal – Nova versão*. Boletim de Solos do S.R.O.A., 17: 14-46.
- CARTER, A.D. & HEATHER, A.I.J. (1995)- Pesticides in groundwater. In: G. Best & D. Ruthven (Ed.)- *Pesticides- Developments, impacts, and controls*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK: 112-123. (cit in Batista, 2003)
- CARVALHO, F.P. (2006)- Agriculture, pesticides, food security and food safety. *Environmental Science & Policy*, **9**: 685-692.
- CARVALHO, S.S. (2000)- Redução do Risco e dos Impactes Ambientais na Aplicação dos Produtos Fitofarmacêuticos. *Comunicação apresentada no Congresso Nacional de Citricultura, Faro, 16-18 Novembro de 2000*. Disponível em: <http://www.agroportal.pt/a/2000/ssimao.htm>
Acesso em: 4 de Setembro de 2008
- CAVACO, M. & GONÇALVES, M. (2002)- Evolução da Protecção Integrada na cultura da vinha. In: DGPC (Ed.)- *Protecção da Produção Agrícola*, 2000/1, DGPC, MADRP, Oeiras: 68-75.
- CCE (2002)- *Towards a thematic strategy on the sustainable use of pesticides*. 40p. (cit in Amaro, 2003)
- CCE (2006)- *Proposta Directiva do Parlamento Europeu e do Conselho, que estabelece um quadro de acção a nível comunitário para uma utilização sustentável dos pesticidas, apresentada pela Comissão*. Bruxelas, 47p.
- CCE (2007)- *Monitoring of pesticide residues in products of plant origin in the European Union, Norway, Iceland and Liechtenstein*. Disponível em: http://ec.europa.eu/food/fvo/specialreports/pesticides_index_en.htm
Acesso em: 3 de Setembro de 2008
- CE (2001)- *Technical annex to report from the Commission to the European Parliament and the Council on the evaluation of the active substances of plant protection products*. 74p. (cit in Amaro, 2003)
- CE (2004)- *Do campo à mesa. Uma alimentação segura para os consumidores europeus*. Série: A Europa em movimento, DGIC Publicações, Luxemburgo, 22p.
- CEREJEIRA, M.J.(1993)- *Estudo da distribuição e destino final dos pesticidas numa abordagem integrada. Caso da atrazina na zona agrícola da Chamusca*. Tese Dout. Eng. Agronómica, ISA, UTL, Lisboa, 222p.
- CEREJEIRA, M.J. (2007a)- *Textos de apoio às aulas: Resíduos de pesticidas. Dissipação. Degradação. Persistência*. Pesticidas e Ambiente, Instituto Superior de Agronomia, DPPF, Lisboa, 65p.
- CEREJEIRA, M.J. (2007b)- *Textos de apoio às aulas: A modelação na gestão ambiental de pesticidas. Modelos de análise da distribuição de pesticidas no ambiente e índices de avaliação do potencial de lixiviação*. Pesticidas e Ambiente, Instituto Superior de Agronomia, DPPF, Lisboa, 46p.
- CEREJEIRA, M.J., BATISTA, S. & SILVA, E. (2007)- Gestão de Pesticidas na Protecção dos Recursos Hídricos. In: L. Veiga da Cunha, A. Serra, J. Vieira da Costa, L. Ribeiro & R. Proença de Oliveira (Eds), *Reflexos da Água*. Livro Comemorativo dos 30 anos da Associação Portuguesa dos Recursos Hídricos, APRH: 128-129.
- CEREJEIRA, M.J., PEREIRA, T. & SILVA-FERNANDES, A (1998)- Use of new microbiotests with *Daphnia magna* and *Selenastrum capricornutum* immobilized forms. *Chemosphere*, **37** (14-15): 2949-2955.
- CEREJEIRA, M.J., SILVA, E., BATISTA, S., TRANCOSO, A., CENTENO, M.S. & SILVA-FERNANDES, A.M. (2000)- Simazine, metribuzine and nitrates in ground water of agricultural areas of Portugal. *Toxicological and Environmental Chemistry*, **75**: 245-253.
- CEREJEIRA, M.J., SILVA-FERNANDES, A., BACCI, E. (1995a)- Atrazine and nitrates levels in the groundwater of irrigation levels in the agricultural area of Chamusca (Portugal). *Toxicol. Environ. Chem.*, **49**:123-128
- CEREJEIRA, M.J., SILVA-FERNANDES, A., BACCI, E. (1995b)- Atrazine and nitrates levels in the drinking groundwater of Chamusca agricultural area (Portugal). *Toxicol. Environ. Chem.*, **51**:153-160
- CEREJEIRA, M.J., VIANA, P., BATISTA, S., PEREIRA, T., SILVA, E., VALÉRIO, M.J., SILVA, A., FERREIRA, M., SILVA-FERNANDES, A.M. (2003)- Pesticides in Portuguese surface and ground waters. *Water Research*, **37**: 1055-1063.

- CMR (Câmara Municipal de Redondo) (2006)- Disponível em: <http://www.cm-redondo.pt/pt/conteudos/o+concelho/geografia/clima.htm>. Acesso em: 04 de Setembro de 2008
- CUNHA, L.M. & MOURA, A.P. (2008)- Consumidor português face à segurança alimentar. *Revista Segurança e Qualidade Alimentar*, 4: 46-49.
- DECRETO-LEI Nº 173/2005 DE 21 DE OUTUBRO (2005)- Regula as actividades de distribuição, venda, prestação de serviços de aplicação de produtos fitofarmacêuticos e a sua aplicação pelos utilizadores finais.
- DECRETO-LEI Nº 187/2006 DE 19 DE SETEMBRO (2006)- Estabelece as condições e procedimentos de segurança no âmbito dos sistemas de gestão de resíduos de embalagens e de resíduos de excedentes de produtos fitofarmacêuticos.
- DECRETO-LEI Nº 208/2008 DE 28 DE OUTUBRO (2008)- Estabelece o regime de protecção das águas subterrâneas contra a poluição e deterioração, transpondo para a ordem jurídica interna a Directiva 2006/118/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 12 de Dezembro, relativa à protecção da água subterrânea contra a poluição e deterioração.
- DECRETO-LEI Nº 243/2001 DE 5 DE SETEMBRO (2001)- Regula a qualidade da água destinada ao consumo humano e tem por objectivo proteger a saúde humana dos efeitos nocivos resultantes de qualquer contaminação da água destinada ao consumo humano, assegurando a sua salubridade e limpeza, e transpõe para o direito interno a Directiva nº 98/83/CE, do Conselho, de 3 de Novembro, relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano.
- DGADR (DIRECÇÃO GERAL DE AGRICULTURA E DESENVOLVIMENTO RURAL) (2008)- <http://www.dgadr.pt/> Acesso em: 8 de Abril de 2008
- DIRECTIVA 98/83/CE DE 3 DE NOVEMBRO (1998)- Relativa à qualidade da água destinada ao consumo humano.
- DIRECTIVA 91/414/CEE DE 15 DE JULHO (1991)- Relativa à colocação dos produtos fitofarmacêuticos no mercado.
- DIRECTIVA 2000/60/CE DE 23 DE OUTUBRO (2000)- Estabelece um quadro de acção comunitária no domínio da política da água.
- DIRECTIVA 2001/59/EC DE 6 DE AGOSTO (2001)- Relativa à classificação, embalagem e rotulagem de substâncias perigosas.
- DIRECTIVA 2002/63/CE DE 11 DE JULHO (2002)- Estabelece métodos de amostragem comunitários para o controlo oficial de resíduos de pesticidas no interior e à superfície de produtos de origem vegetal ou animal e revoga a Directiva 79/700/CEE.
- DIRECTIVA 2006/118/CE DE 12 DE DEZEMBRO (2006)- Relativa à protecção das águas subterrâneas contra a poluição e a deterioração.
- DORES, E. & DE-LAMONICA-FREIRE, D. (2001)- Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para consumo humano em Primavera do Leste, Mato Grosso - análise preliminar. *Quim. Nova*, 24 (1): 27-36.
- DRAAL (DIRECÇÃO REGIONAL DE AGRICULTURA DO ALENTEJO) (2008)- <http://www.draal.min-agricultura.pt/regiao.html> Acesso em: 20 de Setembro de 2008
- DUBROVSKY, N., BUROW, K. & GRONBERG, J. (1995)- Effects of two contrasting agricultural land uses on shallow groundwater quality in the San Joaquin Valley, California: design and preliminary interpretation. *Models for Assessing and Monitoring Groundwater Quality (Proceedings of a Boulder Symposium, July 1995)*. IAHS 227: 49-58.
- EC & EUROSTAT (2000)- *Plant protection in the UE- Consumption of plant protection products in the European Union. Data 1992-1996*. European Commission, Eurostat. European Communities, Luxembourg, 205p. (cit in Batista, 2003)
- EISERT, R. & LEVSEN, K. (1996)- Solid-phase microextraction coupled to gas chromatography: a new method for the analysis of organics in water. *Journal of Chromatography A*, 733: 143-157.
- ENVIRONMENTAL CANADA (1990)- *Biological tests methods: acute lethality test usig Daphnia spp.*. Environmental Protection Series, report EPS 1/RM/11, 57p. (cit in Pereira, 2003)
- EPE (ESPECIALIZAÇÃO EM PRODUÇÃO ENOLÓGICA) (s.d)- *Regiões vitivinícolas, Alentejo*. Disponível em: <http://www.aesbuc.pt/twt/ETGI/MyFiles/MeusSites/Enologia/2005/alentejo.htm> Acesso em: 29 de Setembro de 2008
- EUROSTAT (2008)- *Agricultural statistics. Main results – 2006-2007*. European Commission. Eurostat. European Communities, Luxembourg, 147p.
- FAO (2003)- *More crop per drop. The role of agriculture is essential in resolving the world's water problems*. Disponível em: <http://www.fao.org/english/newsroom/focus/2003/water.htm>. Acesso em: 4 de Setembro de 2008
- FERREIRA, H.S., LEITÃO, A.B., RIBEIRO, L. (2004)- Metodologias para o planeamento e gestão sustentáveis dos recursos hídricos com ênfase nos recursos hídricos subterrâneos. *Actas 7.º Congresso da Água "Água- Qualidade de Toda a Vida", Lisboa, 8-12 de Março de 2004*, 17p.

- FINIZIO, A., CALLIERA, M., VIGHI, M. (2001)- Rating Systems for Pesticide Risk Classification on Different Ecosystems. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **49**: 262-274.
- FOOTPRINT (2008)- *The FOOTPRINT Pesticide Properties Database*
Disponível em: <http://www.eu-footprint.org/ppdb.html>
Acesso em: 9 de Abril de 2008
- FROEHNER, S. & MARTINS, R.F. (2008)- Avaliação do destino e bioacumulação de benzo(a)pireno através de simulação computacional. *Quím. Nova*, 31(5): 1089-1093.
- FUNARI, E., DONATI, L., SANDRONI, D. & VIGHI, M. (1995)- Pesticide levels in groundwater: Values and limitations of monitoring. In: M. Vighi & E. Funari (Ed.)- *Pesticide risk in groundwater*. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 3-34.
- GCE (GOVERNO CIVIL DE ÉVORA) (2008)- <http://www.gov-civil-evora.gov.pt/index.php/gce>
Acesso em: 11 de Setembro de 2008
- GONÇALVES, C. & ALPENDURADA, M.F. (2004)- Solid-phase micro-extraction-gas chromatography-(tandem) mass spectrometry as a tool for pesticide residue analysis in water samples at high sensitivity and selectivity with confirmation capabilities. *Journal of Chromatography A*, **1026**: 239-250.
- GRIFFINI, O., BAO, M.L., BARBIERI, C., BURRINI, D. & PANTANI, F. (1987)- Occurrence of Pesticides in the Arno River and in Potable Water - A Survey of the Period 1992-1995. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **59**: 202-209
- GUERREIRO, N. & PEREIRA, P.B. (Eds.) (2002)- *Poluição e qualidade da água*. N. Guerreiro & P.B. Pereira (Eds.) Instituto da Água, Lisboa.
- GUSTAFSON, D.I. (1989)- Ground water ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental Toxicology and Chemistry*, **8**: 339-357.
- HOLLAND, J., SINCLAIR, P. (2004)- Environmental Fate of Pesticides and The Consequences for Residues in Food and Drinking Water. In: D. Hamilton & S. Crossley (Eds.)- *Pesticide Residues in Food and Drinking Water*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, England: 27-62.
- HILDEBRANDT, A., GUILLAMÓN, M., LACORTE, S., TAULER, R. & BARCELÓ, D. (2008)- Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain). *Water Research*, **42**: 3315-3326.
- HWANG, Y.M., WONG, Y.G. & HO, W.H. (2005)- Analysis of the Chloroacetanilide Herbicides in Water Using SPME with CAR/PDMS and GC/ECD. *Journal Of AOAC International*, **88** (4): 1236-1241.
- HYÖTYLÄINEN, T. & RIEKKOLA, M.L. (2008)- Sorbent- and liquid-phase microextraction techniques and membrane-assisted extraction in combination with gas chromatographic analysis: A review. *Analytica Chimica Acta*, **614**: 27-37.
- INAG (1999)- *Plano de Bacia Hidrográfica do Rio Guadiana- Análise e caracterização geral da bacia*. INAG, Lisboa, III(1), 51p.
- INAG (2001)- *Plano Nacional da Água – Introdução, caracterização e diagnóstico da situação actual dos recursos hídricos*. INAG, Lisboa, 1, 542p.
- INE (2001)- *Recenseamento Geral da Agricultura 1999, Região Alentejo*. Instituto Nacional de Estatística, Lisboa, 196p.
- INE (2007)- *Portugal Agrícola 1980-2006*. Instituto Nacional de Estatística, Lisboa, 121p.
- INE (2008)- *Estatísticas Agrícolas 2007*. Instituto Nacional de Estatística, Lisboa, 115p.
- INETI (INSTITUTO NACIONAL DE ENGENHARIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO) (2007)- *Estudo dos Recursos Hídricos Subterrâneos do Alentejo (ERHSA)*.
Disponível em: http://www.ineti.pt/projectos/projectos_frameset.aspx?id=12764
Acesso em: 2 de Setembro de 2008
- INETI (INSTITUTO NACIONAL DE ENGENHARIA, TECNOLOGIA E INOVAÇÃO) (2008)- *Lista de Termos Hidrogeológicos*
Disponível em: http://e-geo.ineti.pt/bds/lexico_hidro/lista_termos.aspx
Acesso em: 12 de Setembro de 2008
- INFOVINI (2008)- <http://www.infovini.com/index.php>
Disponível em: <http://www.infovini.com/pagina.php?codPagina=10®iao=10>
Acesso em: 3 de Outubro de 2008
- IRAR (2007)- *Relatório anual dos serviços de águas e resíduos em Portugal, 2007*. Vol 4, IRAR.
Disponível em: http://www.irar.pt/presentationlayer/artigo_00.aspx?canalid=13&artigoid=197
Acesso em: 8 de Outubro de 2008
- ISO 6341 (International Standard Organization) (1996)- *Water quality - Determination of the inhibition of the mobility of Daphnia magna Straus (Cladocera, Crustacea) - Acute toxicity test*

- ISO 8692 (International Standard Organization) (1996)- *Water quality - Freshwater algal growth inhibition test with unicellular green algae*.
- JANSSEN, C., VANGHELUWE, M. & VAN SPRANG, P. (2000)- A brief review and critical evaluation of the status of microbiotests. In: G. Persoone, C. Janssen, & W. De Coen (Eds.)- *New microbiotests for routine toxicity screening and biomonitoring*. Kluwer Academic/ Plenum Publishers, NY: 27-37.
- KAMRIN, M. (Ed.) (1997)- *Pesticide profiles. Toxicity, Environmental impact and fate*. Lewis Publishers, New York, 676p. (cit in Pereira, 2003)
- KANWAR, R.S. (1996)- Agrochemicals and water management. In: L.S. Pereira, R.A. Feddes, J.R. Gilley & B. Lesaffre (Ed.)- *Sustainability of irrigated agriculture*. NATO ASI Series, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands: 373-393. (cit in Batista, 2003)
- KOCH, H. & WEISSER, P. (2000)- Sensor equipped orchard spraying - efficacy, savings and drift reduction. *Asp Appl Biol*, **57**: 357-62. (cit in Reichenberger et al., 2007)
- KOLPIN, D.W., BARBASH, J.E. & GILLIOM, R.J. (1998)- Occurrence of pesticides in shallow groundwater of the United States: Initial results from the National Water-Quality Assessment Program. *Environ. Sci. Technol.*, **32**: 558-566.
- KONSTANTINOU, I., HELA, D. & ALBANIS, T. (2006)- The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels. *Environmental Pollution*, **141**: 555-570.
- KRUTZ, L.J., SENSEMAN, S.A. & SCIUMBATO, A.S. (2003)- Solid-phase microextraction for herbicide determination in environmental samples. *Journal of Chromatography A*, **999**: 103-121.
- LEÃO DE SOUSA, P., CEREJEIRA, M.J., FERNANDO, R., BATISTA, S., SILVA, E., TEMBO, P., CORREIA, L. et al. (2007) – *Relatório Final do Projecto AGRO-DE&D 530 "Plano de Intervenção e Desenvolvimento de um Sistema de Apoio à Decisão para o Norte da Zona Aluvionar do Tejo"*. DPPF, ISA, UTL, Lisboa, 132p.
- LEI N.º 58/2005 DE 29 DE DEZEMBRO (2005)- Aprova a Lei da Água, transpondo para a ordem jurídica nacional a Directiva n.º 2000/60/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Outubro, e estabelecendo as bases e o quadro institucional para a gestão sustentável das águas.
- LINDE, C.D. (1994)- *Physico-Chemical Properties and Environmental Fate of Pesticides*. Environmental Hazards Assessment Program. Sacramento, California, 53p.
- LINDERS, J., JANSMA, J., MENSINK, B. & OTERMANN, K. (1994)- *Pesticides: Benefaction or pandora's box? A synopsis of the environmental aspects of 243 pesticides*. National Institut of Public Health and Environmental Protection, Bilthoven, Netherlands, 203p. (cit in Pereira, 2003)
- LOBO-FERREIRA, J.P. (1998)- Vulnerabilidade à poluição de águas subterrâneas: fundamentos e conceitos para uma melhor gestão e protecção dos aquíferos de Portugal. 4.º Congresso da Água- *Relatos e Resumos*, Lisboa, 16p.
Disponível em: <http://www.aprh.pt/congressoagua98/files/com/023.pdf>
Acesso em: 17 de Setembro de 2008
- LOBO-FERREIRA, J.P. & OLIVEIRA, M.M. (1995)- Caracterização dos recursos hídricos subterrâneos e mapeamento DRASTIC da vulnerabilidade dos aquíferos de Portugal. In: J.P. Lobo-Ferreira, M.M. Oliveira & P. Ciabatti (Eds.)- *Desenvolvimento de um inventário das águas subterrâneas de Portugal*, LNEC, DH, GIAS, Lisboa, 1: 1.7-1.315
- MACKAY, D. (1991)- *Multimedia Environmental Models. The fugacity approach*. Lewis Publishers, Inc., 262p.
- MACKAY, D., DI GUARDO, A., PATERSON, S., KICSII, G. & COWAN, C. (1996)- Assessing the fate of new and existing chemicals: a five-stage process. *Environ. Toxicol. Chem.*, **15** (9): 1618-1626 (cit in Pereira, 2003)
- MACKAY, D., SHIU, W. & MA, K. (1997)- *Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals*. Volume V Pesticide chemicals, CRC Press LLC, Boca Raton, Florida, USA, 812p.
- MADRP (Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas) (2000)- *Conservação do solo e da água. Manual básico de práticas agrícolas*. 2ª Ed, INGA, Lisboa, 80p.
- MADRP (Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas) (2006)- *Avaliação Ambiental Estratégica do Programa de Desenvolvimento Rural 2007-2013 de Portugal – Continente. Versão Preliminar*. Documento 2- Avaliação
- MADRP (Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas) (2007)- *Vitivinicultura- Diagnóstico sectorial*. Gabinete de Planeamento e Políticas, 51p.
Disponível em: http://www.gppaa.min-agricultura.pt/pbl/Diagnosticos/Vinho_Diagnostico_Sectorial.pdf
Acesso em: 18 de Setembro de 2008
- MANDL, V., COSTA, J.S. & TUNNEY, H. (1994)- Groundwater quality: criteria and standards. In: Zoller, U. (Ed.)- *Groundwater contamination and control*. Cap.6, Marcel Dekker, New York, USA: 87-95. (cit in Silva, 1998)
- MELO, R. (2005)- *Caracterização ecotoxicológica de pesticidas homologados para a vinha e avaliação do impacte de pesticidas em águas e sedimentos num ecossistema vitícola*. Rel. Final Eng. Agron., ISA, UTL, 51p.

- MENDES, M.P., RIBEIRO, L., PARALTA, E., BATISTA, S., SILVA, E., CEREJEIRA, M.J. & LEÃO DE SOUSA, P. (2008) – Vulnerabilidade, monitorização e risco na zona vulnerável do Tejo. *Revista de Ciências Agrárias*, **XXXI (1)**: 89-91.
- MICROBIOTESTS INC. (2008)- <http://www.microbiotests.be/>
Acesso em: 30 de Setembro de 2008
- MIDÕES, C. (2002)- Sistema Aquífero Estremoz-Cano, “Estudo dos Recursos Hídricos Subterrâneos do Alentejo” – ERHSA. *Posters 6º Congresso da Água, 59, Centro de Congressos da Alfândega, Porto, 18-22 Março 2002*, 2p.
- MONTEIRO, A. & MOREIRA, I. (2004)- Reduced rates of residual and post-emergence herbicides for weed control in vineyards. *Weed Research*, 44: 117-128.
- MOURA, M. (1996) – *Níveis de atrazina na água subterrânea numa zona agrícola do Ribatejo*. Rel. Final Eng. Agron., ISA, UTL, Lisboa, 92p.
- NETO, M.C. (s.d.)- *Utilização Sustentável de Pesticidas na União Europeia*. Ordem dos Engenheiros. Disponível em: <http://www.ordeng.webside.pt/Portals/0/Ing96-ColAgro.pdf>
Acesso em: 25 de Setembro de 2008
- NPIC (National Pesticide Information Center) (2008)- *OSU Extension Pesticide Properties Database*
Disponível em: <http://npic.orst.edu/ppdmove.htm>
Acesso em: 9 de Abril de 2008
- OLIVEIRA, M. M.; LOBO FERREIRA, J.P.C. (2003) – Análise de Sensibilidade da Aplicação de Métodos Indexados de Avaliação da Vulnerabilidade à Poluição de Águas Subterrâneas. *Jornadas Luso-Espanholas sobre Águas Subterrâneas no Sul da Península Ibérica, Faro, 23-27 Junho 2003*, 10 p.
- PARALTA, E.A.; OLIVEIRA, M.M.; BATISTA, S.B.; FRANCÉS, A.P.; RIBEIRO, L.F., CEREJEIRA, M.J. (2001)- Aplicação de SIG na Avaliação da Vulnerabilidade Aquífera e Cartografia da Contaminação Agrícola por Pesticidas e Nitratos na Região do Ribatejo. *Seminário sobre "A Hidroinformática em Portugal", Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa, 15-16 Novembro*, 16p. (cit in Batista, 2003)
- PEREIRA, T. 1997 – “Toxkits” na avaliação da toxicidade aguda de águas de arrozais tratados com pesticidas numa Reserva Natural. Rel. Final Eng. Agron., ISA, UTL, Lisboa, 99p.
- PEREIRA, T. (2003)- *Impacte da utilização de pesticidas em ecossistemas orizícolas sobre a qualidade de águas superficiais*. Diss. Dout. Eng. Agron. ISA, UTL, Lisboa, 394p.
- PERSOONE, G., JANSSEN, C. & DE COEN, W. (Eds.) (2000)- *New microbiotests for routine toxicity screening and biomonitoring*. Kluwer Academic/ Plenum Publishers, NY, 550p.
- POPOV, V.H., CORNISH, P.S., SUN, H. (2005)- Vegetated biofilters: the relative importance of infiltration and adsorption in reducing loads of water-soluble herbicides in agricultural runoff. *Agric Ecosyst Environ*, **114**: 351–9. (cit in Reichenberger et al., 2007)
- POSIÇÃO COMUM (CE) N.O 25/2008 (2008)- Adoptada pelo Conselho em 15 de Setembro de 2008, tendo em vista a adopção do Regulamento (CE) n.o .../2008 do Parlamento Europeu e do Conselho, de ..., relativo à colocação dos produtos fitofarmacêuticos no mercado, e que revoga as Directivas 79/117/CEE e 91/414/CEE do Conselho.
- PUCARINHO, R. (2007)– *Uso sustentável de pesticidas e a protecção dos recursos hídricos- Caso de estudo num ecossistema vitícola*. Rel. Final Eng. Ambiente, ISA, UTL, 50p.
- RAMOS, A.P., CAETANO, M.F., MERALI, Z.P., VASCONCELOS, T., MOREIRA, I., FRANCO, J.C. (2006)- Sebes e cortinas de abrigo. In: J.C. Franco, A.P. Ramos, I. Moreira (Eds.)- *Infra-estruturas ecológicas e protecção biológica- caso dos citrinos*. ISA/Press, Lisboa: 55-74.
- REICHENBERGER, S., BACH, M., SKITSCHAK, A., FREDE, H.G. (2007)- Mitigation strategies to reduce pesticide inputs into ground- and surface water and their effectiveness; A review. *Science of the Total Environment* **384**: 1–35.
- REGULAMENTO (CE) nº 365/2005 de 23 de Fevereiro (2005)- Relativo aos limites máximos de resíduos de pesticidas no interior e à superfície dos géneros alimentícios e dos alimentos para animais, de origem vegetal ou animal, e que altera a Directiva 91/414/CEE do Conselho.
- RITTER, W.F. (2001)- Pesticides and Water Quality Impacts. In: William F. Ritter & Adel Shirmohammadi (Eds.)- *Agricultural Nonpoint Source Pollution. Watershed management and Hydrology*. CRC Press/Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, USA, 342p.
- SANTOS, C.R. (2006)- *Estratégia Temática do Uso Sustentável de Pesticidas (COM(2006) 372, de 12 de Julho)*. CONFAGRI. Disponível em: <http://www.confagri.pt/Ambiente/AreasTematicas/Residuos/Documentos/doc126.htm>
Acesso em: 2 de Setembro de 2008
- SANTOS, C.R. (2005)- *Uso Sustentável de Pesticidas é Possível*. CONFAGRI. Disponível em: <http://www.confagri.pt/Ambiente/AreasTematicas/DomTransversais/Documentos/doc80.htm>
Acesso em: 2 de Setembro de 2008

- SAURET-SZCZEPANSKY, N., MIRABEL, P. & WORTHAM, H. (2006)- Development of an SPME-GC-MS/MS method for the determination of pesticides in rainwater: Laboratory and field experiments. *Environmental Pollution*, **139**: 133-142.
- SCHMIDT, K. (2001)- Current state of the development of drift reducing technique in Germany. In: Forster R, Streloke M (Eds.).- *Workshop on risk assessment and risk mitigation measures in the context of the authorization of plant protection products (WORMM)*, 27–29 September 1999, vol. 383. Mitteilungen aus der Biologischen Bundesanstalt für Land-und Forstwirtschaft, Berlin-Dahlem, Heft: 122–9. (cit in Reichenberger et al., 2007)
- SILVA, E. (1998)- *Simazina e metribuzina em águas subterrâneas de áreas agrícolas do Ribatejo e Oeste*. Rel. Final Eng. Agronómica, ISA, UTL, Lisboa, 97p.
- SILVA, E., BATISTA, S., CAETANO, L. & CEREJEIRA, M.J. (2008) - Ecotoxicological studies in vineyard freshwaters towards a sustainable use of pesticides. 1.^a Conferência da Tapada, Feira de Ciência e de Tecnologia, Pavilhão de Exposições, no Instituto Superior de Agronomia, 29 e 30 de Outubro de 2008, poster.
- SILVA-FERNANDES, A.M.S. (1991)- Aspectos toxicológicos dos pesticidas. CTP e o acto responsável da aplicação. *Actas 1º Encontro nacional de Protecção Integrada*, Évora, Janeiro 1991, 1: 24-43. (cit in Silva, 1998)
- SILVA-FERNANDES, A.M., CEREJEIRA, M.J., CURTO, M.J.M & CENTENO, M.S.L. (1999) – *Avaliação do efeito poluente dos agroquímicos em águas subterrâneas do Ribatejo e Oeste*. Relatório Final do Projecto PAMAF-IED nº4024, SAPI, DPPF, ISA, UTL, Lisboa, 123p.
- SIMÕES, J.S. (2005)- *Utilização de produtos fitofarmacêuticos na agricultura*. Agricultura e Ambiente, Sociedade Portuguesa de Inovação, 101p.
- SNIRH (SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÃO DE RECURSOS HÍDRICOS) (s.d.)- *Águas subterrâneas. Actualização do Inventário dos Sistemas Aquíferos de Portugal Continental*. SNIRH, INAG. Disponível em: http://snirh.inag.pt/snirh/atlas/portugues/docs/aquiferos_PortugalCont/principal.php?tema=link1
Acesso em: 3 de Outubro de 2008
- SNIRH (2008)- *Dados de base. Estações meteorológicas*. Disponível em: http://snirh.pt/snirh.php?main_id=2&item=1&objlink=&objrede=METEO
Acesso em: 25 de Setembro de 2008
- SOP (Standard Operational Procedure) (1996)- *Algaltokit® F™. Freshwater Toxicity Test with Microalgae*. Creasel, Belgium.
- SOP (Standard Operational Procedure) (2000)- *Daphtokit® F™ Magna. Crustacean Toxicity Screening Test for Freshwater*. Creasel, Belgium.
- STENEMO, F. (2007)- *Vulnerability Assessments of Pesticide Leaching to Groundwater*. Doctoral thesis, Swedish University of Agricultural Sciences, Uppsala, Suécia, 39p.
- TOMLIN, C.D.C. (2006)- *The Pesticide Manual*. 14th edition, BCPC, Hampshire, UK, 1349p.
- UCAR, T., HALL, F.R. (2001)- Windbreaks as a pesticide drift mitigation strategy: a review. *Pest Manag Sci*, **57**: 663–75. (cit. in Reichenberger et al., 2007)
- U.S. EPA (2006) – *Drinking water standards and health advisories*. U.S. Environmental Protection Agency, Office of water, Washington, DC, USA, EPA 822-R-06-013, 18p.
- VIGHI, M. & DI GUARDO, A. (1995)- Predictive approaches for the evaluation of pesticide exposure. In: M. Vighi & E. Funari (Ed.)- *Pesticide risk in groundwater*. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 3-34.
- VIGHI, M. & FUNARI, E. (1995)- Preface. In: M. Vighi & E. Funari (Ed.)- *Pesticide risk in groundwater*. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, i-iii.
- WHO (2006) – *Guidelines for drinking-water quality. First addendum. Vol. 1, Recommendations*. 3rd ed. World Health Organization, Geneva, Switzerland, 515p.
- WIKIPÉDIA (2005)- Disponível em: http://pt.wikipedia.org/wiki/Distrito_de_%C3%89vora
Acesso em: 5 de Setembro de 2008
- WITHFORD, D., MASON, L., WINTER, C. (2007)- *Pesticides and food safety*. Purdue University Cooperative Extension Service, West Lafayette, EUA, 12p.

Lista de Anexos

Anexo I- Substâncias activas homologadas para a cultura da vinha, em Portugal (DGADR, 2008)	i
Anexo II- Propriedades físico-químicas e de partição das substâncias activas homologadas para a cultura da vinha, em Portugal (FOOTPRINT, 2008; NPIC, 2008; Tomlin, 2006)	ii
Anexo III- Distribuição ambiental prevista (%) das substâncias activas homologadas para a cultura da vinha, em Portugal, obtida com o cálculo do Nível I do Modelo de fugacidade de Mackay (2008)	v
Anexo IV- Resultados do potencial de lixiviação das substâncias activas homologadas para a cultura da vinha, em Portugal (2008)	viii
Anexo V- Características ecotoxicológicas das substâncias activas homologadas para a cultura da vinha, em Portugal (2008)	ix
Anexo VI- Classificação dos pesticidas homologados para a vinha, segundo a toxicidade para peixes, crustáceos, algas, aves, abelhas e minhocas (2008)	xiii
Anexo VII- Características toxicológicas das substâncias activas homologadas para a cultura da vinha, em Portugal (Tomlin, 2006)	xv
Anexo VIII- Procedimentos necessários ao cálculo dos índices PRISH-1, PRISH-2, PRIES-1, PRIES-2, PRISW-1, PRISW-2 e ERIP	xviii
Anexo IX- Precipitação média mensal de várias estações meteorológicas da área em estudo (SNIRH, 2008)	xxvii
Anexo X- Bacia Hidrográfica do Guadiana (INAG, 1999)	xxviii
Anexo XI- Parâmetros e pontuações do índice de vulnerabilidade DRASTIC (Aller <i>et al.</i> , 1987)	xxix
Anexo XII- Inquérito realizado aos viticultores	xxx
Anexo XIII- Resultados dos ensaios relativos aos efeitos tóxicos em <i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> e <i>Daphnia magna</i>	xxxii
Anexo XIV- Parâmetros físico químicos das amostras de água subterrânea (1-10) e superficial (A-O)	xxxiii
Anexo XV- Limites de detecção dos pesticidas/metabolitos analisados no Laboratório de Ecotoxicologia do ISA/DPPF, por SPME/GC-MS	xxxiii

Anexo I- Substâncias activas homologadas para a cultura da vinha, em Portugal (DGADR, 2008)

Fungicidas- substâncias activas	
azoxistrobina azoxistrobina+folpete benalaxil+folpete benalaxil+mancozebe benalaxil-M+folpete benalaxil-M+mancozebe carbendazime+flusilazol ciazofamida cimoxanil+cobre (oxicloreto) cimoxanil+cobre (oxicloreto)+propinebe cimoxanil+cobre (oxicloreto+sulfato)+mancozebe cimoxanil+cobre (sulfato de cobre e cálcio) cimoxanil+famoxadona cimoxanil+famoxadona+folpete cimoxanil+flusilazol+folpete cimoxanil+folpete cimoxanil+folpete+fosetil-alumínio cimoxanil+folpete+mancozebe cimoxanil+mancozebe cimoxanil+metirame cimoxanil+propinebe cimoxanil+propinebe+tebuconazol ciprodinil ciprodinil+fludioxonil cobre (hidróxido) cobre (oxicloreto) cobre (oxicloreto)+dimetomorfe cobre (oxicloreto)+iprovalicarbe cobre (oxicloreto)+propinebe cobre (óxido cuproso) cobre (sulfato de cobre e cálcio - mistura bordalesa) cobre (sulfato de cobre e cálcio)+mancozebe cobre (sulfato) cresoxime-metilo dimetomorfe+folpete dimetomorfe+mancozebe dinocape	dinocape+fenebuconazol dinocape+miclobutanil enxofre enxofre+quinoxifena espiroamina fenamidona+fosetil-alumínio fenarimol fenarimol+quinoxifena fenebuconazol fenehexamida flusilazol folpete folpete+fosetil-alumínio folpete+fosetil-alumínio+iprovalicarbe folpete+iprovalicarbe folpete+metalaxil-M folpete+piraclostrobina folpete+piraclostrobina fosetil-alumínio+mancozebe hexaconazol mancozebe mancozebe+metalaxil-M mancozebe+zoxamida mepanipirime metirame metirame+piraclostrobina miclobutanil penconazol piraclostrobina pirimetanil procimidona propinebe quinoxifena tebuconazol tetraconazol tolfluanida trifloxistrobina

Herbicidas- substâncias activas	
amitrol amitrol+diurão amitrol+diurão+tiocianato de amónio amitrol+linurão amitrol+terbutilazina+tiocianato de amónio cicloxidime diclobenil diflufenicão+glifosato diurão diurão+glifosato diurão+glifosato+terbutilazina flazassulfurão fluazifope-P-butilo glifosato (sal de amónio)	glifosato (sal de isopropilamónio) glifosato (sal de isopropilamónio)+linurão glifosato (sal de isopropilamónio)+oxifluorfen glifosato (sal trimetilsulfónio) glifosato+linurão+ terbutilazina glifosato+terbutilazina glufosinato de amónio isoxabena linurão oxifluorfen paraquato pendimetalina quizalofope-P-etilo terbutilazina

Insecticidas e acaricidas- substâncias activas	
abamectina acetato de (E7,Z9)-dodec-7,9-dien-1-ilo acrinatrina alfa-cipermetrina azadiractina <i>Bacillus thuringiensis</i> beta-ciflutrina carbofurão ciflutrina cihexaestanho cipermetrina cipermetrina+clorpirifos clorpirifos clorpirifos-metilo+deltametrina deltametrina dicofol enxofre fenepiroximato fenoxicarbe	fenoxicarbe+lufenurão flufenoxurão fosalone hexitiazox imidaclopride indoxacarbe lambda-cialotrina lufenurão malatião malatião+óleo mineral metomil metoxifenoizida óleo de verão spinosade tau-fluvalinato tebufenoizida tiametoxame triclorfão

Substâncias activas		
Moluscicidas	Nematodocidas	Rodenticidas
metaldeído metiocarbe tiodicarbe	1,3-dicloropropeno aldicarbe	brodifacume bromadiolona difenacume warfarina

ANEXO II- Propriedades físico-químicas e de partição das substâncias activas homologadas para a cultura da vinha, em Portugal (FOOTPRINT, 2008; NPIC, 2008; Tomlin, 2006)

	MM (g/mol)	P. Fusão (°C)	Sw (mg/L)	P (Pa)	H (Pa m ³ mol ⁻¹)	log K _{ow}	K _{oc} (mL/g C.O.)	pK _a (ou pK _b)	DT ₅₀ solo (d)
FUNGICIDAS									
azoxistrobina	403.4	116	6	1.10E-10	7.30E-09	2.5	500	--	15
benalaxil	325.4	79	28.6	6.60E-04	6.50E-03	3.54	2728	--	77
benalaxil-m	325.4	76	33	5.95E-05	2.33E-04	3.67	2005	--	124
carbendazime	191.2	304.5	8	9.00E-05	3.60E-03	1.51	200	--	32
clazofamida	324.8	152.7	0.107	1.30E-05	4.03E-02	3.2	736	--	5
cimoxanil	198.2	160.5	890	1.50E-04	3.80E-05	0.67	38	9.7	9
ciprodinil	225.3	75.9	13	5.1E-04	6.90E-03	4	1706 ⁽²⁾	4.44	60
cobre (hidróxido)	97.6	229	5.06E-01	1E-09 ⁽²⁾	--	0.44	12000 ⁽²⁾	--	2600 ⁽²⁾
cobre (oxicloreto)	213.6	240	1.19	0.00001 ⁽²⁾	0.088 ⁽²⁾	0.44 ⁽²⁾	--	--	10000 ⁽²⁾
cobre (óxido cuproso)	143.1	1235	0.64 ⁽²⁾	1E-10 ⁽²⁾	--	0.44 ⁽²⁾	--	--	365
cobre (sulfato de cobre e cálcio - mistura bordalesa)	860.7	150	2.2	3.4E-13 ⁽²⁾	--	0.44 ⁽²⁾	--	--	10000 ⁽²⁾
cobre (sulfato)	249.7	147	230.5	3.40E-10 ⁽²⁾	--	0.44 ⁽²⁾	9500 ⁽²⁾	--	1600 ⁽²⁾
cresoxime-metilo	313.4	102.05	2	2.30E-06	3.60E-04	3.4	219	--	1
dimetomorfe	387.9	137.2	49.2	9.85E-07	1.52E-05	2.63	290	-1.305	53
dinocape	364.4	-22.5	0.151	3.33E-06	1.36E-03	4.54	2889	--	24
enxofre	32.1	114.5	0.001 ⁽²⁾	5.27E-04	881 ⁽²⁾	0.23 ⁽²⁾	1000 ⁽²⁾	--	1000 ⁽²⁾
espiroxamina	297.5	-170	200E-3	4.85E-03	3.75E-03	2.79	659	--	64
famoxadona	374.4	141.8	0.111	6.40E-07	4.61E-03	4.65	3632	--	28
fenamidona	311.4	136.8	7.8	3.40E-07	5.00E-06	2.8	388	--	8.5
fenarimol	331.2	118	13.7	6.50E-05	1.57E-03	3.69	500	--	130
fenebuconazol	336.8	126.75	3.77	3.40E-04	3.01E-05	3.23	2185	--	79
fenehexamida	302.2	153	20	4.00E-07	5.00E-06	3.51	475 ⁽²⁾	--	1
fludioxonil	248.2	199.8	1.8	3.90E-07	5.40E-05	4.12	75000 ⁽²⁾	--	25
flusilazol	315.4	54	54	3.90E-05	2.70E-04	3.74	1664 ⁽²⁾	2.5	95
folpete	296.6	178.5	0.8	2.10E-05	7.80E-03	3.11	304	--	4.3
fosetil-alumínio	354.1	215	111300	1.00E-07	3.24E-05	-2.4	1703 ⁽²⁾	4.7	1.67
hexaconazol	314.2	111	17	1.80E-05	3.33E-04	3.9	1040 ⁽²⁾	--	225 ⁽²⁾
iprovalicarbe	320.4	183	11	4.4E-8	1,3E-3	3.18	106 ⁽²⁾	--	15.5 ⁽²⁾
mancozebe	271.2	172	6.2	1.33E-05	5.90E-04	0.26	998	10.3	1
mepanipirime	223.3	132.8	2.08	2.32E-05	1.67E-03	3.28	874	2.7	56
metalaxil-m	279.3	-38.7	26000	3.30E-03	3.50E-05	1.71	45	--	21
metirame	1088.6	156	2 ⁽²⁾	1.00E-05	5.40E-03	0.3	500000 ⁽²⁾	--	2.7
miclobutanil	288.8	70.9	132	1.98E-04	4.33E-04	2.94	224	--	33
penconazol	284.2	60.7	73	1.70E-04	6.60E-04	3.72	2205 ⁽²⁾	1.51	343
piraclostrobina	387.8	64.45	1.9	2.60E-08	5.30E-06	3.99	6000	--	55
pirimetanil	199.3	96.3	121	2.20E-03	3.60E-03	2.84	265	3.52	54
procimidona	284.1	166	4.5	1.05E-02	--	3.14	1500 ⁽¹⁾	--	7 ⁽¹⁾
propinebe	289.8	150	10	1.60E-10	8.00E-08	-0.26	18 ⁽²⁾	--	3 ⁽²⁾
quinoxifena	308.1	106.25	0.08	1.20E-05	--	4.66	4565.5	--	232.5
tebuconazol	307.8	105	36	1.70E-06	1.00E-05	3.7	992 ⁽²⁾	--	42.8 ⁽²⁾
tetraconazol	372.1	6	156	1.80E-02	3.60E-04	3.56	531	--	60.9 ⁽²⁾
tolilfluanida	347.3	93	0.9	2.00E-04	7.70E-02	3.9	2200 ⁽²⁾	--	11
trifloxistrobina	408.4	72.9	0.61	3.40E-06	2.30E-03	4.5	1642	--	9.5
zoxamida	336.6	160.25	0.681	1.20E-05	6.00E-03	3.76	815	--	10

ANEXO II (cont.) - Propriedades físico-químicas e de partição das substâncias activas homologadas para a cultura da vinha, em Portugal (FOOTPRINT, 2008; NPIC, 2008; Tomlin, 2006)

	MM (g/mol)	P. Fusão (°C)	Sw (mg/L)	P (Pa)	H (Pa m ³ mol ⁻¹)	log K _{ow}	K _{oc} (mL/g C.O.)	pK _a (ou pK _b)	DT ₅₀ solo (d)
INSECTICIDAS									
abamectina	866.1	165.6	0.0085	3.70E-05	2.70E-03	4.4	14000 ⁽²⁾	--	28 ⁽²⁾
acetato de (E7,Z9)- dodec-7,9-dien-1-ilo (70)	224.3	--	6.70E-01	1.60E-01	--	--	--	--	--
acrinatrina	54.4	82	0.02	4.40E-08	4.80E-02	5.6	127500	--	100
alfa-cipermetrina	416.3	81.5	3.97	2.30E-05	6.90E-02	6.94	57889 ⁽²⁾	--	91
azadiractina	720.7	156.5	260	3.60E-09	1690 ⁽²⁾	1.09 ⁽²⁾	6.5 ⁽²⁾	--	25
Bacillus thuringiensis	35792 ⁽²⁾	--	10 ⁽²⁾	--	--	--	5000 ⁽²⁾	--	2.7 ⁽²⁾
beta-ciflutrina	434.3	93.5	2.4	4.95E-08	4.05E-03	5.9	64300 ⁽²⁾	--	13 ⁽²⁾
carbofurão	221.3	153.5	319 ⁽²⁾	3.10E-05	1.19E ⁻⁰⁴	1.52	22	--	60
ciflutrina	434.3	60	0.0066 ⁽²⁾	2.70E-04	5.26E-02	5.95	64300 ⁽²⁾	--	33 ⁽²⁾
cihexaestanho	385.2	--	1	1.15E-3 ⁽²⁾	0.02 ⁽²⁾	4.86	4365 ⁽²⁾	--	50 ⁽²⁾
cipermetrina	416.3	72	4.00E-03	2.00E-07	2.00E-02	6.6	26492	--	60
clorpirifos	350.6	42.75	1.4	2.70E-03	6.76E-01	4.7	1250	--	15
clorpirifos-metilo	322.5	46	2.6	3.00E-03	3.72E-01	4.24	1190	--	33
deltametrina	505.2	101	2.00E-04	1.24E-08	3.13E-02	4.6	4.60E+05	--	23
dicofol	370.5	79	0.8	5.30E-05	2.45E-02	4.3	5868	--	100
enxofre	32.1	114.5	0.001 ⁽²⁾	5.27E-04	881 ⁽²⁾	0.23 ⁽²⁾	1000 ⁽²⁾	--	1000 ⁽²⁾
fenepiroximato	421.5	101.75	1.50E-02	7.40E-06	2.12E-01	5.01	60000 ⁽²⁾	--	49.7
fenoxicarbe	301.3	53.5	7.9	8.67E-07	3.30E-05	4.07	1816 ⁽²⁾	--	31
flufenoxurão	488.8	170.5	0.00152	6.52E-12	7.46E-06	4	3200 ⁽²⁾	10.1	42
fosalona	367.8	45	3.05	6.00E-05	7.40E-03	4.01	2063 ⁽²⁾	--	4
hexitiazox	352.9	108.25	0.5	3.40E-06	2.40E-03	2.53	6200	--	8
imidaclopride	255.7	144	6.10E-04	4.00E-10	1.70E-10	0.57	189 ⁽²⁾	--	0.17
indoxacarbe	527.8	88.1	0.2	2.50E-08	6.00E-05	4.65	3300	--	17
lambda-cialotrina	449.9	49.2	5.00E-03	2.00E-07	2.00E-02	7	330000	9	40
lufenurão	511.2	169.05	0.06	4.00E-06	3.41E-02	5.12	38	8	20
malatião	330.4	2.85	145	5.30E-03	1.21E-02	2.75	217 ⁽²⁾	--	1 ⁽²⁾
metomil	162.2	78.5	57900	7.20E-04	2.13E-06	0.093	25.2 ⁽²⁾	--	8
metoxifenoziata	368.5	204.5	3.3	1.48E-06	1.64E-04	3.7	80000 ⁽²⁾	--	268
óleo mineral	330	0.10%	--	1.00E+00	--	--	--	--	--
óleo de verão	330	0.10%	--	1.00E+00	--	--	--	--	--
spinosade	739	91.75	235	2.50E-08		4.25	34600 ⁽²⁾	7.985	0.5
tau-fluvalinato	502.9		0.000455 ⁽²⁾	9.00E-11	4.04E-05	4.26	110000	--	92
tebufenozida	352.5	191	0.83	1.56E-07	6.59E-05	4.25	351	--	53
tiametoxame	291.7	139.1	4100	6.60E-09	4.70E-10	-0.13	70 ⁽²⁾	--	51
triclorfão	257.4	78.5	120000	2.10E-04	4.40E-07	0.43	20	--	18 ⁽²⁾
HERBICIDAS									
amitrol	84.1	158	264000	3.30E-08	1.76E-08	-0.969	111 ⁽²⁾	--	5
cicloxdime	325.5	41	53	1.00E-01	6.10E-05	1.36	10	--	1
diclobenil	172	144.05	21	1.44E-01	1.14	2.7	171 ⁽²⁾	--	180
diflufenicão	394.3	160	0.05	4.25E-06	1.18E-02	4.9	1991 ⁽²⁾	--	282
diurão	233.1	158.5	37.4	1.10E-06	5.17E-05	2.85	400	--	180
flazassulfurão	407.3	180	2100	1.30E-05	2.58E-06	-0.06	46 ⁽²⁾	--	18
fluazifope-P-butilo	383.4	-15	1.75	4.14E-04	1.10E-02	4.95	5800	-3.1	1
glifosato	169.1	200	10500	1.31E-05	2.10E-07	-3.2	21699 ⁽²⁾	--	130

ANEXO II (cont.) - Propriedades físico-químicas e de partição das substâncias activas homologadas para a cultura da vinha, em Portugal

	MM (g/mol)	P. Fusão (°C)	Sw (mg/L)	P (Pa)	H (Pa m ³ mol ⁻¹)	log K _{ow}	K _{oc} (mL/g C.O.)	pK _a (ou pK _b)	DT ₅₀ solo (d)
glifosato (sal de amónio)	186.1	190	163000	9.00E-06	1.16E-08	-3.7	--	--	130
glifosato (sal de isopropilamónio)	228.2	179.75	1.05E+06	2.10E-06	4.60E-10	-5.4	24000 ⁽¹⁾	--	130
glifosato (sal trimetilsulfónio)	245.23 ⁽²⁾		1050000 ⁽²⁾	1.00E-11 ⁽²⁾	2.00E-09 ⁽²⁾	-2.9 ⁽²⁾	27621 ⁽²⁾	--	22 ⁽²⁾
glufosinato de amónio	198.2	215	1.37E+06	1.00E-04	4.48E-09	0.1	10	--	20
isoxabena	332.4	177.5	1.42	5.50E-07	1.29E-04	3.94	1400 ⁽¹⁾	--	120
linurão	249.1	94	63.8	5.10E-05	2.00E-04	3	500	--	67
oxifluorfena	361.7	87.5	0.116	2.67E-05	--	4.47	100000 ⁽¹⁾	--	55
paraquato	257.2	340	620000	1.00E-05	4.00E-09	-4.5	1000000 ⁽²⁾	--	2800 ⁽²⁾
pendimetalina	281.3	56	0.33	1.94E-03	2.728	5.2	15744 ⁽²⁾	2.8	120
quizalofope-P-etilo	372.8	76.6	0.61	1.10E-07	6.70E-05	4.61	1816 ⁽²⁾	--	1
terbutilazina	229.7	178	8.5	1.50E-04	4.05E-03	3.21	162	2	60
tiocianato de amónio	76.12 ⁽²⁾	153 ⁽²⁾	630000 ⁽²⁾	9.53E-04 ⁽²⁾	3.93E-10 ⁽²⁾	-2.29 ⁽²⁾	--	--	--
MOLUSCICIDAS									
metaldeído	176.2	246	222	6.6	3.5	0.12	37 ⁽²⁾	--	4.4 ⁽²⁾
metiocarbe	225.3	119	27	1.5E-05	1.2E-04	3.08	660 ⁽²⁾	--	35 ⁽²⁾
tiodicarbe	354.5	172.6	2.219E-02	2.7E-06	4.31E-02	1.62	418 ⁽²⁾	--	8
NEMATODICIDAS									
1,3-dicloropropeno	111	<-50	2.0E03	3.7E03	--	1.82	--	--	11.5
aldicarbe	190.3	99	4.93E03	1.3E-02	1.25E-05 ⁽²⁾	1.15 ⁽²⁾	30 ⁽²⁾	--	10 ⁽²⁾
RODENTICIDAS									
brodifacume	523.4	230	0.24	1.00E-06	1.00E-03	8.5 ⁽²⁾	14000	--	84
bromadiolona	527.4	205	19	2.00E-06	5.55E-05	4.27	688 ⁽²⁾	--	4.6 ⁽²⁾
difenacume	444.5	216	2.5	1.60E-04	--	7	57194 ⁽²⁾	--	439
warfarina	308.3	161.5	17	1.50E-06	--	0.7 ⁽²⁾	174 ⁽²⁾	--	5 ⁽²⁾

MM- massa molar; **P. Fusão**- ponto de fusão; **Sw**- solubilidade em água; **P**- pressão de vapor; **H**- constante de Henry; **log K_{ow}**- logaritmo do coeficiente de partição octanol-água; **K_{oc}**- coeficiente de partição carbono orgânico-água; **pK_a/b**- constante de ionização de um ácido/base; **DT₅₀ solo**- meia-vida no solo

Todos os dados foram recolhidos a partir de Tomlin (2006), à excepção dos assinalados com ⁽¹⁾ e ⁽²⁾.

⁽¹⁾- NPIC, 2008

⁽²⁾- FOOTPRINT, 2008

E- exponencial de base 10

-- dados não disponíveis

ANEXO III- Distribuição ambiental prevista (%) das substâncias activas homologadas para a cultura da vinha, em Portugal (2008)

	Solo	Ar	Aerossóis	Água	Sólidos suspensos	Peixes	Sedimento
FUNGICIDAS	%						
azoxistrobina *	49.80	6.91E-08	2.94E+00	46.1	3.46E-02	1.46E-03	1.11E+00
benalaxil	74.10	3.73E-02	1.99E-03	24.1	5.15E-02	4.18E-03	1.65E+00
benalaxil-M	79.10	2.26E-03	1.43E-03	19.1	5.49E-02	4.47E-03	1.76E+00
carbendazime	2.78	4.21E-02	9.66E-05	97.1	1.93E-03	1.57E-04	6.18E-02
ciazofamida	57.30	3.25E-01	1.64E-01	40.9	3.98E-02	3.24E-03	1.27E+00
cimoxanil	0.41	6.17E-04	2.45E-05	99.6	2.86E-04	2.33E-05	9.17E-03
ciprodinil	88.00	1.77E-02	1.31E-03	9.94	6.11E-02	4.97E-03	1.96E+00
cobre (hidróxido) *	94.20	1.44E-07	4.91E-02	3.63	6.54E-02	1.00E-06	2.09E+00
cobre (oxicloreto)	0.24	3.67E-02	2.70E-03	99.7	1.69E-04	5.40E-03	1.37E-05
cobre (óxido cuproso) *	0.24	4.58E-07	1.19E-10	99.8	1.69E-04	2.75E-05	5.51E-03
cobre (sulfato de cobre e cálcio) *	0.21	2.33E-09	1.46E+01	85.2	1.44E-04	2.35E-05	4.62E-03
cobre (sulfato) *	93.30	3.44E-10	2.31E-03	4.55	6.48E-02	1.25E-06	2.07E+00
cresoxime-metilo	67.90	2.22E-03	2.00E-02	30.5	4.72E-02	3.83E-03	1.51E+00
dimetomorfe	27.20	1.13E-04	1.07E-03	72.1	1.89E-02	1.54E-03	6.05E-01
dinocape	94.60	4.99E-03	1.80E-01	3.08	6.57E-02	5.34E-03	2.10E+00
enxofre	0.03	7.61E+01	1.94E+00	21.9	2.29E-05	1.86E-06	7.33E-04
espiroxamina	17.90	4.77E+01	1.18E+00	32.8	1.24E-02	1.01E-03	3.98E-01
famoxadona	95.40	1.05E-03	1.38E-02	2.41	6.62E-02	5.39E-03	2.12E+00
fenamidona	35.60	1.74E-04	4.82E-03	63.6	2.47E-02	2.01E-03	7.90E-01
fenarimol	79.80	5.83E-03	1.29E-03	18.4	5.54E-02	4.50E-03	1.77E+00
fenebuconazol	59.10	2.41E-01	8.37E-03	39.3	4.10E-02	3.34E-03	1.31E+00
fenexhexamida	72.90	3.10E-05	5.04E-04	25.4	5.06E-02	4.12E-03	1.62E+00
fludioxonil	90.20	8.38E-05	4.81E-04	7.73	6.26E-02	5.09E-03	2.00E+00
flusilazol	81.40	7.69E-04	1.22E-03	16.7	5.65E-02	4.60E-03	1.81E+00
folpete	52.60	7.24E-02	1.25E-02	46.1	3.65E-02	2.97E-03	1.17E+00
fosetil-alumínio	0.00	6.42E-09	1.02E-07	100	2.45E-07	1.99E-08	7.83E-06
hexaconazol	85.80	8.19E-04	7.70E-04	12.2	5.96E-02	4.85E-03	1.91E+00
iprovalicarbe	18.50	2.16E-02	4.32E-15	81	1.29E-02	1.23E-02	4.12E-01
mancozebe	0.16	1.17E-02	3.72E-03	99.8	1.12E-04	9.08E-06	3.57E-03
mepanipirime	61.90	1.84E-02	8.18E-03	36.7	4.30E-02	3.49E-03	1.38E+00
metalaxil-M	4.34	6.83E-04	2.48E-05	95.6	3.01E-03	2.45E-04	9.64E-02
metirame	0.18	1.09E-01	6.65E-02	99.6	1.22E-04	9.94E-06	3.91E-03
miclobutanil	43.10	4.88E-03	1.04E-03	55.9	2.99E-02	2.43E-03	9.58E-01
penconazol	80.80	2.32E-03	7.26E-04	17.4	5.61E-02	4.56E-03	1.79E+00
piraclostrobina *	87.00	7.30E-06	4.33E+00	6.71	6.04E-02	6.56E-03	1.93E+00
pirimetanil	37.60	4.49E-02	4.83E-04	61.4	2.61E-02	2.13E-03	8.37E-01
procimidona	51.30	5.61E+00	2.58E-03	41.9	3.56E-02	2.89E-03	1.14E+00
propinebe *	3.09	1.30E-06	1.74E+01	79.5	2.15E-03	4.37E-06	6.87E-02
quinoxifena	95.40	2.20E-02	3.45E-02	2.36	6.62E-02	5.39E-03	2.12E+00
tebuconazol	80.10	5.29E-05	6.04E-04	18	5.56E-02	4.52E-03	1.78E+00
tetraconazol	74.80	2.01E-01	1.34E-03	23.3	5.20E-02	4.22E-03	1.66E+00
tolilfluánida	85.60	1.90E-01	2.42E-02	12.2	5.95E-02	4.84E-03	1.90E+00
trifloxistrobina	94.40	1.55E-03	1.84E-02	3.37	6.56E-02	5.33E-03	2.10E+00
zoxamida	82.00	1.93E-02	8.85E-03	16.1	5.69E-02	4.63E-03	1.82E+00

ANEXO III (cont.)- Distribuição ambiental prevista (%) das substâncias activas homologadas para a cultura da vinha, em Portugal (2008)

	Solo	Ar	Aerossóis	Água	Sólidos suspensos	Peixes	Sedimento
INSECTICIDAS	%						
abamectina	90.40	3.09E+00	4.08E-01	4.06	6.28E-02	5.10E-03	2.01E+00
acetato de (E7,Z9)-dodec-7,9-dien-1-ilo	--	--	--	--	--	--	--
acrinatrina *	10.70	3.81E-04	8.91E+01	0.04	7.40E-03	1.54E-03	2.37E-01
alfa-cipermetrina	97.70	6.16E-06	8.88E-06	0.01	6.79E-02	5.52E-03	2.17E+00
azadiractina *	1.08	2.02E-07	2.86E-04	98.90	7.48E-04	6.08E-05	2.39E-02
<i>Bacillus thuringiensis</i>	--	--	--	--	--	--	--
beta-ciflutrina	97.60	2.51E-04	1.28E-04	0.14	6.78E-02	5.51E-03	2.17E+00
carbofurão	2.85	4.28E-04	7.53E-05	97.10	1.98E-03	6.33E-02	1.61E-04
ciflutrina	97.10	4.48E-01	7.89E-02	0.12	6.74E-02	5.48E-03	2.16E+00
cihexaestanho	--	--	--	--	--	--	--
cipermetrina	97.70	1.16E-04	2.39E-02	0.03	6.78E-02	5.52E-03	2.17E+00
clorpirifos	95.40	2.93E-01	8.69E-03	2.15	6.62E-02	5.38E-03	2.12E+00
clorpirifos-metilo	91.50	4.46E-01	1.11E-02	5.95	6.35E-02	5.17E-03	2.03E+00
deltametrina *	22.30	1.44E-04	7.71E+01	0.02	1.55E-02	4.09E-05	4.97E-01
dicofol	92.60	2.59E-02	1.72E-02	5.24	6.43E-02	5.23E-03	2.06E+00
enxofre	0.03	7.61E+01	1.94E+00	21.9	2.29E-05	1.86E-06	7.33E-04
feneproximato	96.50	4.47E-02	1.26E-01	1.07	6.70E-02	5.45E-03	2.15E+00
fenoxicarbe	89.40	5.73E-05	4.14E-03	8.59	6.21E-02	5.04E-03	1.99E+00
flufenoxurão *	2.17	4.80E-07	9.75E+01	0.31	1.51E-03	3.14E-04	4.82E-02
fosalona	88.20	1.42E-02	1.80E-02	9.73	6.13E-02	4.98E-03	1.96E+00
fosmete	43.70	9.21E-03	5.58E-03	55.30	3.03E-02	2.47E-03	9.70E-01
hexitiazox	22.90	3.69E-02	1.96E-01	76.30	1.59E-02	1.29E-03	5.09E-01
imidaclopride *	28.80	2.46E-09	1.50E-02	70.50	2.00E-02	2.62E-05	6.40E-01
indoxacarbe *	56.20	9.70E-05	3.46E+01	7.88	3.90E-02	3.52E-02	1.25E+00
lambda-cialotrina	97.70	4.01E-05	1.39E-02	0.01	6.79E-02	5.52E-03	2.17E+00
lufenurão	96.90	5.71E-03	6.49E-03	0.83	6.73E-02	5.47E-03	2.15E+00
malatão	32.90	1.61E-01	3.65E-03	66.10	2.29E-02	1.86E-03	7.32E-01
metomil	0.11	4.06E-05	2.00E-06	99.90	7.61E-05	6.19E-06	2.44E-03
metoxifenoziata	80.10	6.02E-04	8.18E-04	18.00	5.56E-02	4.52E-03	1.78E+00
óleo mineral	--	--	--	--	--	--	--
óleo de verão	--	--	--	--	--	--	--
spinosade *	96.60	4.45E-08	1.46E-02	1.15	6.71E-02	2.04E-03	2.15E+00
tau-fluvalinato *	--	--	--	--	--	--	--
tebufenozida	92.00	7.81E-05	1.37E-03	5.84	6.39E-02	5.20E-03	2.05E+00
tiametoxame	13.10	8.35E-09	3.47E-03	86.60	9.09E-03	6.42E-06	2.91E-01
triclorfão	0.24	9.06E-06	1.53E-06	99.80	1.65E-04	1.34E-05	5.28E-03

ANEXO III (cont.)- Distribuição ambiental prevista (%) das substâncias activas homologadas para a cultura da vinha, em Portugal (2008)

	Solo	Ar	Aerossóis	Água	Sólidos suspensos	Peixes	Sedimento
HERBICIDAS	%						
amitol *	19.30	2.90E-07	1.55E-02	80.30	1.34E-02	8.62E-07	4.28E-01
cicloxidime	1.77	1.08E+01	9.02E-03	87.40	1.23E-03	1.00E-04	3.94E-02
diclobenil	26.20	1.41E+01	7.79E-04	59.10	1.82E-02	1.48E-03	5.83E-01
diflufenicão	96.40	9.26E-03	1.21E-02	1.37	6.69E-02	5.44E-03	2.14E+00
diurão	38.20	8.43E-05	4.40E-04	60.90	2.65E-02	2.16E-03	8.49E-01
flazassulfurão	0.08	5.08E-05	5.37E-05	99.90	5.35E-05	4.35E-06	1.71E-03
fluazifope-P-butilo	96.50	2.24E-02	6.49E-03	1.22	6.70E-02	5.45E-03	2.15E+00
glifosato	0.00	4.26E-06	7.24E-07	100.00	6.15E-08	5.00E-09	1.97E-06
glifosato (sal de amónio)	--	--	--	--	--	--	--
glifosato (sal de isopropilamónio)	--	--	--	--	--	--	--
glifosato (sal trimetilsulfónio) *	--	--	--	--	--	--	--
glufosinato de amónio	0.11	2.91E-07	4.62E-09	99.90	7.73E-05	6.29E-06	2.47E-03
isoxabena	86.80	2.92E-04	1.98E-03	11.20	6.02E-02	4.90E-03	1.93E+00
linurão	46.50	2.11E-03	1.03E-03	52.50	3.23E-02	2.62E-03	1.03E+00
oxifluorfena	94.10	6.05E-02	6.55E-02	3.60	6.54E-02	5.31E-03	2.09E+00
paraquato	--	--	--	--	--	--	--
pendimetalina	96.80	2.30E-01	7.03E-03	0.69	6.73E-02	5.47E-03	2.15E+00
quizalofope-P-etilo	95.20	3.58E-05	1.20E-02	2.64	6.61E-02	5.37E-03	2.11E+00
terbutilazina	58.10	3.31E-02	8.12E-04	40.50	4.04E-02	3.28E-03	1.29E+00
tiocianato de amónio	0.00	2.32E-06	1.59E-08	100.00	3.13E-07	2.56E-08	1.01E-05
MOLUSCICIDAS							
metaldeído	0.06	5.13E+01	6.09E-06	48.60	3.94E-05	3.20E-06	1.26E-03
metiocarbe	51.00	1.21E-03	1.14E-03	47.90	3.54E-02	2.88E-03	1.13E+00
tiodicarbe	3.48	8.21E-01	1.27E+00	94.40	2.42E-03	1.97E-04	7.74E-02
NEMATODICIDAS							
1,3-dicloropropeno	0.138	97.5	3.16E-06	2.35	9.56E-05	7.78E-06	3.06E-05
aldicarbe	1.24	9.99E-03	1.71E-05	98.7	8.58E-04	6.97E-05	0.0274
RODENTICIDAS							
brodifacume	--	--	--	--	--	--	--
bromadiolona	92.30	6.27E-05	6.24E-05	5.60	6.41E-02	5.21E-03	2.05E+00
difenacume	97.70	6.33E-05	6.13E-07	0.01	6.79E-02	5.52E-03	2.17E+00
warfarina	--	--	--	--	--	--	--

(-) falta de dados de base, que impossibilitaram a aplicação do modelo; * pesticidas de tipo 2

ANEXO IV- Resultados do cálculo dos índices de lixiviação de GUS e de Bacci & Gaggi, para as substâncias activas homologadas para a cultura da vinha, em Portugal (2008)

FUNGICIDAS	GUS	Bacci & Gaggi	INSECTICIDAS	GUS	Bacci & Gaggi	HERBICIDAS	GUS	Bacci & Gaggi
azoxistrobina	1.53	7.97E-02	abamectina	-0.21	4.39E-03	amitrol	1.37	1.08E-01
benalaxil	1.06	5.70E-02	acetato de (E7,Z9)-dodec-7,9-dien-1-ilo	--	--	cicloxidime	0.00	1.24E-01
benalaxil-m	1.46	1.08E-01	acrinatrina	-2.21	1.60E-03	diclobenil	3.99	5.78E-01
carbendazime	2.56	3.09E-01	alfa-cipermetrina	-1.49	3.26E-05	diflufenicão	1.72	1.65E-01
ciazofamida	0.79	1.47E-02	azadiractina	4.46	8.15E-01	diurão	3.15	5.41E-01
cimoxanil	2.31	3.55E-01	<i>Bacillus thuringiensis</i>	0.13	--	flazassulfurão	2.93	4.85E-01
ciprodinil	1.37	7.13E-02	beta-ciflutrina	-0.90	4.63E-04	fluazifope-P-butilo	0.00	3.82E-04
cobre (hidróxido)	-0.27	5.73E-02	carbofurão	4.73	8.46E-01	glifosato	-0.71	1.49E-02
cobre (oxicloreto)	--	--	ciflutrina	-1.23	1.13E-03	glifosato(sal de amónio)	--	--
cobre (óxido cuproso)	--	--	cihexaestanho	0.61	2.45E-02	glifosato(sal isopropilamónio)	-0.80	1.35E-02
cobre (sulfato de cobre e cálcio)	--	--	cipermetrina	-0.75	4.93E-02	glifosato(sal trimetilsulfónio)	-0.59	2.34E-03
cobre (sulfato)	0.07	6.98E-02	clorpirifos	1.06	2.56E-02	glufosinato de amónio	3.90	7.45E-01
cresoxime-metilo	0.00	9.70E-03	clorpirifos-metilo	1.40	5.72E-02	isoxabena	1.78	1.46E-01
dimetomorfe	2.65	3.42E-01	deltametrina	-2.26	1.11E-04	linurão	2.38	2.25E-01
dinocape	0.74	1.81E-02	dicofol	0.46	3.38E-02	oxifluorfena	-1.74	1.21E-03
enxofre	3.00	1.44E-01	enxofre	3.00	1.44E-01	paraquato	-6.89	7.12E-04
espiroxamina	2.13	2.57E-02	fenepiroximato	-1.32	1.82E-03	pendimetalina	-0.41	1.46E-02
famoxadona	0.64	1.68E-02	fenoxicarbe	1.10	3.64E-02	quizalofope-P-etilo	0.00	1.22E-03
fenamidona	1.31	5.91E-02	flufenoxurão	0.80	2.82E-02	terbutilazina	3.18	4.39E-01
fenarimol	2.75	3.45E-01	fosalona	0.41	4.27E-03	tiocianato de amónio	--	--
fenebuconazol	1.25	7.17E-02	hexitiazox	0.19	3.78E-03	MOLUSCICIDAS		
fenehexamida	0.00	4.58E-03	imidaclopride	-1.33	2.51E-03	metaldeído	1.56	1.57E-01
fludioxonil	-1.22	7.39E-04	indoxacarbe	0.59	1.13E-02	metiocarbe	1.82	1.04E-01
flusilazol	1.54	1.06E-01	lambda-cialotrina	-2.43	2.69E-04	tiodicarbe	1.24	5.21E-02
folpete	0.96	2.97E-02	lufenurão	3.15	4.90E-01	NEMATODICIDAS		
fosetil-alumínio	0.17	2.86E-03	malatião	0.00	1.28E-02	1,3-dicloropropeno	2.7	5.7E-03
hexaconazol	2.31	2.61E-01	metomil	2.35	4.00E-01	aldicarbe	3.7	0.69
iprovalicarbe	2.35	2.32E-01	metoxifenoazida	-2.19	4.53E-03	RODENTICIDAS		
mancozebe	0.00	2.91E-03	óleo mineral	--	--	brodifacume	-0.28	1.25E-02
mepanipirime	1.85	1.23E-01	óleo de verão	--	--	bromadiolona	0.77	1.45E-02
metalaxil-m	3.10	5.28E-01	spinosade	0.16	3.21E-05	difenacume	-2.00	7.43E-03
metirame	-0.73	1.59E-05	tau-fluvalinato	-2.05	1.74E-03	warfarina	1.23	7.40E-02
miclobutanil	2.51	3.98E-02	tebufenozida	2.51	2.47E-01			
penconazol	1.66	1.61E-01	tiametoxame	3.68	6.52E-01			
piraclostrobina	0.39	1.97E-02	triclorfão	3.39	6.37E-01			
pirimetanil	2.73	3.66E-01						
procimidona	0.70	1.02E-02						
propinebe	1.31	2.39E-01						
quinoxifena	0.81	7.11E-02						
tebuconazol	1.64	8.67E-02						
tetraconazol	2.28	9.77E-02						
tolilfluánida	0.68	1.09E-02						
trifloxistrobina	0.77	1.26E-02						
zoxamida	1.09	2.63E-02						

(-) Ausência de dados de base, que impossibilitaram o cálculo dos índices

Anexo V- Características ecotoxicológicas das substâncias activas homologadas para a cultura da vinha, em Portugal (2008)

AVES					PEIXES					CRUSTÁCEOS		ALGAS		ABELHAS		MINHOCAS	
	Espécie	LD ₅₀ (mg/kg p.v)	Espécie (duração do ensaio)	LC ₅₀ (mg/kg ração)	Espécie (duração do ensaio)	LC ₅₀ (mg/l)	Espécie (duração do ensaio)	LC ₅₀ (mg/l)	EC ₅₀ (mg/l)	Espécie (duração do ensaio)	EC ₅₀ (mg/l)	LD ₅₀ (ug/abelha)	Espécie (duração do ensaio)	LC ₅₀ (mg/kg solo)			
FUNGICIDAS																	
azoxistrobina	codorniz e pato	>2000	codorniz e pato (5d)	>5200	truta (96h)	0.47	Daphnia (48h)	nd	0.08	Selenastrum capricornutum (120h)	0.12	>25 (o) ; >200 (d)	Dendroboena rubida (14d)	283			
benalaxil	pato	>4500	codorniz e pato (5d)	>5000	truta (96h)	3.75	Daphnia (48h)	0.59	nd	Selenastrum capricornutum (96h)	2.4	>100	Dendroboena rubida (48h)	180			
benalaxil-M	codorniz	>2000	codorniz	>5000	truta (96h)	4.9	Daphnia (48h)	17	nd	Scenedesmus subspicatus (72h)	ErC50= 16.5	>104	Eisenia foetida (14d)	472.7			
carbendazime	codorniz	5826--15595	nd	nd	carpa (96h)	0.61	Daphnia (48h)	0.13--0.22	nd	Selenastrum capricornutum (72h)	1.3	>50 (c)	Eisenia foetida (4s)	6			
clazofamida	codorniz e pato	>2000	codorniz e pato	>5000	carpa (96h)	>0.14	Daphnia (48h)	nd	>0.14	Selenastrum capricornutum (72h)	EbC50= 0.025	>151.7 (o) ; >100 (c)	Dendroboena rubida (14d)	>1000			
cimoxanil	codorniz e pato	>2250	codorniz e pato (8d)	>5620	perca (96h)	29	Daphnia (48h)	27	nd	Selenastrum capricornutum (5d)	1.21	>25 (c)	14d	>2208			
ciprodinil	pato	>500	codorniz e pato (8d)	>5200	truta (96h)	2.41	Daphnia (48h)	nd	0.033	Selenastrum capricornutum (72h)	EbC50= 5.2	>100 (o;c)	Eisenia foetida (14d)	192			
cobre (hidróxido)	pato	223 mg Cu/kg	pato (8d)	219.7 mg Cu/kg ração	truta (96h)	10 mg Cu/l	Daphnia (48h)	nd	0.00422 mg Cu/kg	nd	22.5 mg Cu/kg	49 µg Cu/abelha (o); >42.8 (c)	14d	>677.3			
cobre (oxicloreto)	nd	nd	codorniz (8d)	167.3 mg Cu/kg	truta (96h)	0.217 Cu/l	Daphnia (48h)	0.29 mg Cu/l		nd	EbC50=56.3 mg Cu/l	18.1 µg Cu/abelha (o); 109.9 (c)	14d	>489.6			
cobre (óxido cuproso)	nd	nd	nd	nd	guppies (48h)	50	Daphnia (48h)	0.0189	nd	nd		>25	nd	nd			
cobre (mistura bordalesa)	codorniz	616 mg Cu/kg	codorniz (8d)	>1369 mg Cu/kg ração	truta (96h)	>21.39 mg Cu/L	Daphnia (48h)	nd	1.87 mg Cu/kg	nd	EbC50=0.011 mg Cu/kg	233 µg Cu/abelha (o); >25.2 (c)	14d	>195.5 mg Cu/ kg solo			
cobre(sulfato)	Colinus virginianus	616 ⁽¹⁾	nd	nd	Oncorhynchus mykiss	13.2 ⁽¹⁾	Daphnia (14d)	nd	2.3	nd	nd	toxico	nd	nd			
cresoxime-metilo	codorniz	>2150	codorniz e pato (8d)	>5000	truta (96h)	0.19	Daphnia (14d)	nd	0.186	Ankistrodesmus bibraianus (72h)	0.063	14 (o) ; >20 (c)		>937			
dimetomorfe	codorniz e pato	>2000	codorniz (5d)	>5200	truta (96h)	6.2	Daphnia (48h)	nd	>10.6	Scenedesmus subspicatus (96h)	29.2	>32.4 (o) ; >102 (c)		>1000			
dinocape	codorniz	>2150	pato (8d)	2204	perca	5.3	Daphnia (48h)	4.2	nd	72h	>105	>6.5 (o) ; >29 (c)	14d	120			
enxofre	Colinus virginianus	5000 ⁽¹⁾	codorniz (8d)	>5000	Oncorhynchus mykiss	180 ⁽¹⁾	Daphnia (48h)	>665	nd	Ankistrodesmus bibraianus (72h)	>232	não tóxico	14d	>1600			
espiroxamina	codorniz	565	codorniz e pato	>5000	Lepomis macrochirus (96h)	7.13	Daphnia (48h)	nd	3	Pseudokirchneriella subcapitata (120h)	EbC50= 0.00542 ; ErC50 = 0.01943	>100 (o) ; 4.2 (c)		>1000			
famoxadona	codorniz	>2250	codorniz e pato (5d)	>5260	truta (96h)	0.011	Daphnia (48h)	nd	0.012	Selenastrum capricornutum (72h)	EbC50= 0.022	>25	14d	470			
fenamidona	codorniz	>2000	codorniz e pato	>5200	truta (96h)	0.74	Daphnia (48h)	nd	0.05	Scenedesmus subspicatus (72h)	EbC50= 3.84 ; ErC50 = 12.29	>159.8 (o) ; 74.8 (c)	Eisenia foetida (14d)	25			
fenarimol	codorniz	>2000	nd	nd	truta (96h)	4.1	Daphnia (48h)	nd	0.82	Raphidocellis subcapitata	ErC50=1.5	>10 (o) ; >100 (c)	não tóxico				
fenebuconazol	Colinus virginianus	2150 ⁽¹⁾	pato (8d)	2110	Lepomis macrochirus (96h)	0.68	Daphnia (48h)	nd	2.3	Scenedesmus subspicatus (72h)	EbC50= 0.13	>290	Eisenia foetida (14d)	>100			
fenehexamida	codorniz	>2000	codorniz e pato	>5000	truta (96h)	1.34	Daphnia (48h)	nd	>18.8	Selenastrum capricornutum (120h)	ErC50=8.81	LC50>200 (o) (c)	Eisenia foetida (14d)	>1000			
fludioxonil	codorniz e pato	>2000	codorniz e pato	>5200	perca (96h)	0.31	Daphnia (48h)	1.1	nd	Selenastrum capricornutum (120h)	0.092	>329 (o) ; >101 (c)	Eisenia foetida (14d)	>1000			
flusilazol	pato	>1590	nd	nd	truta (96h)	1.2	Daphnia (48h)	3.4	nd	nd	nd	>150	nd	nd			
folpete	pato	>2000	nd	nd	Oncorhynchus mykiss	0.233 ⁽¹⁾	Daphnia	nd	>1.46	nd	EbC50 e ErC50 >10	>236 (o) ; >200 (c)	nd	não tóxico			
fosetil-alumínio	codorniz	>8000	codorniz e pato (5d)	>20000	perca (96h)	>60	Daphnia (48h)	>100		Scenedesmus pannonicus (90h)	21.9	>1000 (c) ; >461.8 (o)	14d	>1000			
hexaconazol	pato	>4000	nd	nd	truta (96h)	3.4	Daphnia (48h)	2.9		nd	nd	>100 (o) (c)	14d	414			
iprovalicarbe	Colinus virginianus	2000 ⁽¹⁾	nd	nd	Oncorhynchus mykiss	22.7 ⁽¹⁾	nd	nd	nd	nd	nd		nd	nd			
mancozebe	pardal	>1290	codorniz e pato (8d)	>5200	truta (96h)	1	Daphnia (48h)	nd	3.8	Selenastrum capricornutum (120h)	0.044	>209 (o) ; >400 (c)	Eisenia foetida (14d)	>1000			

Anexo V (cont.)- Características ecotoxicológicas das substâncias activas homologadas para a cultura da vinha, em Portugal (2008)

	AVES				PEIXES		CRUSTÁCEOS			ALGAS		ABELHAS	MINHOCAS	
	Espécie	LD ₅₀ (mg/kg p.v)	Espécie (duração do ensaio)	LC ₅₀ (mg/kg ração)	Espécie (duração do ensaio)	LC ₅₀ (mg/l)	Espécie (duração do ensaio)	LC ₅₀ (mg/l)	EC ₅₀ (mg/l)	Espécie (duração do ensaio)	EC ₅₀ (mg/l)	LD ₅₀ (ug/abelha)	Espécie (duração do ensaio)	LC ₅₀ (mg/kg solo)
mepanipirime	codorniz e pato	>2250	codorniz e pato (5d)	>5620	truta (96h)	3.1	Daphnia (96h)	nd	0.89	Selenastrum capricornutum (72h)	EbC50= 0.75	>100 (c)	Eisenia foetida (14d)	>1000
metalaxil-M	codorniz	981--1419	codorniz (8d)	>5620	truta (96h)	>100	Daphnia (48h)	>100	nd	Scenedesmus subspicatus (72h)	ErC50=103	25 (c)	Eisenia foetida (14d)	830
metirame	codorniz	>2150	nd	nd	truta (96h)	0.33	Daphnia (48h)	nd	0.11	Pseudokirchneriella subcapitata (72h)	0.063	>80 (o) (c)	14d	>1000
miclobutanil	codorniz	510	codorniz e pato (8d)	>5000	truta (96h)	2	Daphnia (48h)	17	nd	Scenedesmus subspicatus (96h)	0.91	>171 (o)	Eisenia foetida	99
penconazol	pato	>1590	codorniz e pato (8d)	>5620	truta (96h)	1.7--4.3	Daphnia (48h)	IC50=7--11	nd	Selenastrum capricornutum (120h)	0.83	>5 (o) (c)	14d	>1000
piraclostrobina	codorniz	>2000	nd	nd	truta (96h)	0.006	Daphnia (48h)	nd	0.016	Pseudokirchneriella subcapitata (72h)	EbC50= 0.152 ; ErC50>0.843	>73.1 (o) ; >100 (c)	nd	566
pirimetanil	codorniz e pato	>2000	codorniz e pato (5d)	>5200	truta (96h)	10.6	Daphnia (48h)	2.9	nd	96h	EbC50= 1.2	>100 (o) (c)	14d	625
procimidona	Colinus virginianus	4092 ⁽¹⁾	nd	nd	truta (96h)	7.2	Daphnia	nd	1.8 ⁽¹⁾	nd	nd	não tóxico	nd	nd
propinebe	codorniz	>5000	nd	nd	truta (96h)	0.4	Daphnia (48h)	4.7	nd	96h	ErC50=2.7	>70 (o)	14d	0.7
quinoxifena	codorniz	>2250	codorniz e pato	>5620	truta (96h)	0.27	Daphnia (48h)	nd	0.08	Selenastrum capricornutum (72h)	EbC50= 0.058	>100 (o) (c)	14d	923
tebuconazol	codorniz	1988	pato (5d)	>4816	truta (96h)	4.4	Daphnia (48h)	4.2	nd	Selenastrum capricornutum (72h)	ErC50=3.8	83 (o) ; >200 (c)	Eisenia foetida (14d)	1381
tetraconazol	codorniz	>63	pato (5d)	422	truta (96h)	5.1	Daphnia (48h)	3	nd	nd	nd	>130 (o)	nd	nd
tolilfluánida	codorniz	>2000	codorniz (5d)	>5000	truta (96h)	0.045	Daphnia (48h)	0.19	nd	Scenedesmus subspicatus (72h)	ErC50>1	>197 (o) ; >196 (c)	Eisenia foetida	>1000
trifloxistrobina	codorniz	>2000	codorniz e pato	>5050	truta (96h)	0.015	Daphnia (48h)	0.016	nd	Scenedesmus subspicatus	EbC50=0.0053	>200 (o) (c)	14d	>1000
zirame	codorniz	97	nd	nd	truta (96h)	1.9	Daphnia (48h)	nd	0.048	nd	nd	>100	7d	190
zoxamida	codorniz	>2000	codorniz e pato	>5250	truta (96h)	0.16	Daphnia (48h)	nd	>0.78	Scenedesmus subspicatus (120h)	0.011	>100 (c)	14d	1070
INSECTICIDAS														
abamectina	pato	84.6	nd	nd	truta (96h)	3.2	Daphnia (48h)	nd	0.34 ppb	Pseudokirchneriella subcapitata (72h)	>100	tóxico	earthworms (28d)	28
acetato de (E7,Z9)-dodec-7,9-dien-1-ilo	nd	nd	nd	nd	truta (96h)	10	Daphnia (48h)	1.1	1.1	72h	0.45	nd	nd	nd
acrinatrina	pato	>1000	codorniz (8d)	3275	carpa	0.12	Daphnia (48h)	0.57	nd	algas verdes (96h)	>0.82	0.15-0.2 (o) ; 0.2-0.5 (c)	earthworms (14d)	>1000
alfa-cipermetrina	codorniz	>2025	codorniz	>5000	truta (96h)	0.0028	Daphnia (48h)	nd	0.0001--0.0003	Pseudokirchneriella subcapitata (96h)	>0.1	0.059	earthworms (14d)	>100
azadiractina	Colinus virginianus	816 ⁽¹⁾	nd	nd	Oncorhynchus mykiss	0.48 ⁽¹⁾	Daphnia	nd	11.6 ⁽¹⁾	nd	nd	nd	nd	nd
Bacillus thuringiensis subsp. kurstaki	Anas platyrhynchos	5000 ⁽¹⁾	nd	nd	truta (96h)	>143.5	Daphnia	nd	13 ⁽¹⁾	não foram observados efeitos	nd	>100 (o)	Lumbricus terrestris (30d)	>1000
beta-ciflutrina	codorniz	>2000	nd	nd	truta (96h)	0.000089	Daphnia (48h)	nd	0.0003	Scenedesmus subspicatus	ErC50>0.01	<0.1	earthworms	>1000
carbofurão	codorniz	2.5--5	codorniz	60--240	Lepomis macrochirus (96h)	1.75	Daphnia (48h)	0.0386	nd	nd	nd	tóxico	nd	nd
ciflutrina	codorniz	>2000	nd	nd	truta (96h)	0.00047	Daphnia (48h)	0.00016	nd	Scenedesmus subspicatus	ErC50>10	tóxico	Eisenia foetida	>1000
cihexaestanho	galinha	650	codorniz (8d)	520	Micropterus salmoides (achigã)	0.06	Daphnia	nd	0.0002 ⁽¹⁾	nd	nd	32 (c)	nd	
cipermetrina	galinha	>2000	nd	nd	truta (96h)	0.00069	Daphnia (48h)	0.00015	nd	nd	nd	0.035 (o) ; 0.02 (c)	nd	nd
clorpirifos	galinha	32--102	pato (8d)	180	Lepomis macrochirus (96h)	0.002--0.01	Daphnia (48h)	0.0017	nd	Selenastrum capricornutum	NOEC>0.4	0.36 (o) ; 0.07 (c)	Eisenia foetida (14d)	210
clorpirifos-metilo	codorniz	>1590	pato (8d)	2500--5000	truta (96h)	0.41	Daphnia (24h)	0.016-0.025	nd	Selenastrum capricornutum (72h)	0.57	0.38	Eisenia foetida (15d)	182

Anexo V (cont.)- Características ecotoxicológicas das substâncias activas homologadas para a cultura da vinha, em Portugal (2008)

	AVES				PEIXES		CRUSTÁCEOS			ALGAS		ABELHAS	MINHOCAS	
	Espécie	LD ₅₀ (mg/kg p.v)	Espécie (duração do ensaio)	LC ₅₀ (mg/kg ração)	Espécie (duração do ensaio)	LC ₅₀ (mg/l)	Espécie (duração do ensaio)	LC ₅₀ (mg/l)	EC ₅₀ (mg/l)	Espécie (duração do ensaio)	EC ₅₀ (mg/l)	LD ₅₀ (ug/abelha)	Espécie (duração do ensaio)	LC ₅₀ (mg/kg solo)
deltametrina	pato	>4640	codorniz (8d)	>5620	truta (96h)	0.00091	<i>Daphnia</i> (48h)	0.0035	nd	<i>Selenastrum capricornutum</i> (96h)	>9.1	0.079 (o) ; 0.051 (c)	earthworms (14d)	>1290
dicofol	codorniz	1418	nd	nd	peixe-gato (96h)	0.3	<i>Daphnia</i> (48h)	0.14	nd	<i>Scenedesmus</i> (96h)	0.075	>10 (o) ; >50 (c)	14d	24.6
enxofre	<i>Colinus virginianus</i>	5000 ⁽¹⁾	codorniz (8d)	>5000	não tóxico	nd	<i>Daphnia</i> (48h)	>665	nd	<i>Ankistrodesmus bibraianus</i> (72h)	>232	não tóxico	14d	>1600
fenepiroximato	codorniz e pato	>2000	codorniz e pato (8d)	>5000	carpa (96h)	0.0055	<i>Daphnia</i> (48h)	nd	0.00326	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> (72h)	9.98	sem efeitos adversos a 250ppm	nd	nd
fenoxicarbe	codorniz	>7000	codorniz (8d)	>25000	truta (96h)	1.6	<i>Daphnia</i> (48h)	0.4	nd	<i>Scenedesmus subspicatus</i> (96h)	1.1	>1000 ppm (o)	earthworms (14d)	850
flufenoxurão	codorniz	>2000	codorniz (8d)	>5243	truta (96h)	>0.0049	<i>Daphnia</i> (48h)	nd	0.00004	<i>Selenastrum capricornutum</i> (96h)	EbC50= 24.6	>109.1 (o) ;)100 (c)	<i>Eisenia foetida</i>	>1000
fosalona	pato	>2150	pato (8d)	1659	truta (96h)	0.63	<i>Daphnia</i> (48h)	nd	0.00074	baixa toxicidade	nd	nd	moderadamente tóxico	nd
hexitiazox	pato	>2510	codorniz e pato (8d)	>5620	carpa (48h)	3.7	<i>Daphnia</i> (48h)	1.2	nd	nd	nd	>200 (c) não tóxico	nd	nd
imidaclopride	codorniz	31	codorniz (5d)	2225	truta (96h)	211	<i>Daphnia</i> (48h)	85	nd	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> (72h)	ErC50>100	perigoso	<i>Eisenia foetida</i>	10.7
indoxacarbe	codorniz	98	codorniz (5d)	808	truta (96h)	0.65	<i>Daphnia</i> (48h)	0.6	nd			23.33 (o) ; 1.34 (c)	14d	>1250
lambda-cialotrina	pato	>3950	codorniz	>5300	<i>Lepomis macrochirus</i> (96h)	0.21	<i>Daphnia</i> (48h)	nd	0.00036	<i>Selenastrum capricornutum</i> (96h)	ErC50>1	0.909 (o) ; 0.038 (c)	<i>Eisenia foetida</i>	>1000
lufenurão	codorniz e pato	>2000	codorniz e pato (8d)	>5200	<i>Lepomis macrochirus</i> (96h)	>29	<i>Daphnia</i> (48h)	nd	1.1	algas verdes (72h)	10	>197 (o) ; >200 (c)	14d	>1000
malatião	<i>Colinus virginianus</i>	359 ⁽¹⁾	codorniz (5d)	3500	<i>Lepomis macrochirus</i> (96h)	0.1	<i>Daphnia</i> (48h)	nd	0.001	72h	13	0.71 (c) tóxico		613
metomil	codorniz	24.2	pato (8d)	1780	<i>Lepomis macrochirus</i> (96h)	0.63	<i>Daphnia</i> (48h)	0.017	nd	<i>Selenastrum capricornutum</i> (72h)	nd	0.28 (o) ; 0.16 (c)	<i>Eisenia foetida</i> (14d)	21
metoxifenoizida	codorniz	>2250	codorniz e pato (8d)	>5620	truta (96h)	>4.2	<i>Daphnia</i> (48h)	3.7	nd	<i>Selenastrum</i> (96 e 120h)	>3.4	não tóxico a 100 (o) e (c)	earthworms (14d)	>1213
óleo mineral	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
óleo de verão	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
spinosade	codorniz e pato	>2000	codorniz e pato	>5156	carpa (96h)	3.5	<i>Daphnia</i> (48h)	nd	14 ppm	<i>Navicula pelliculosa</i>	0.09 ppm	0.0029 (c)	<i>Eisenia foetida</i> (14d)	>1000
tau-fluvalinato	codorniz	>2510	codorniz e pato (8d)	>5620	truta (96h)	0.0027	<i>Daphnia</i> (48h)	0.001	nd	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	>2.2	163 (o) ; 6.7 (c)	14d	>1000
tebufenozida	codorniz	>2150	codorniz e pato (8d)	>5000	<i>Lepomis macrochirus</i> (96h)	3	<i>Daphnia</i> (48h)	3.8	nd	<i>Scenedesmus</i> (96h)	0.23	>234 (c)	earthworms	>1000
tiametoxame	pato	576	codorniz e pato	>5200	truta (96h)	>100	<i>Daphnia</i> (48h)	nd	>100	algas verdes (96h)	>100	0.024 (c)	<i>Eisenia foetida</i> (14d)	>1000
triclorfão	<i>Anas platyrhynchos</i>	36.8 ⁽¹⁾	nd	nd	truta (96h)	0.7	<i>Daphnia</i> (48h)	0.00096	nd	<i>Scenedesmus subspicatus</i>	ErC50 >10	baixa toxicidade	nd	nd
HERBICIDAS														
amitrol	codorniz	>2150	codorniz e pato	>5000	truta (96h)	>1000	<i>Daphnia</i> (48h)	>18	6.1	<i>Scenedesmus subspicatus</i> (72h)	EbC50= 2.3	>150 (48h, o)	(14 d)	>488
cicloxidime	codorniz	>2000	nd	nd	perca (96h)	>100	<i>Daphnia</i> (48h)	>71	nd	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i>	44.9	>100	<i>Eisenia foetida</i>	>1000
diclobenil	codorniz	683	codorniz e pato (8d)	>5200	nd (96h)	5--13	<i>Daphnia</i> (48h)	6.2	nd	<i>Selenastrum capricornutum</i> (5d)	2	>11 (c)	nd	>1000
diflufenicão	codorniz	>2150	nd	nd	carpa (96h)	98.5	<i>Daphnia</i> (48h)	0.24	nd	96h	Sem inibição de crescimento a 10mg/l	não tóxico	nd	não tóxico
diurão	codorniz	1104	codorniz (8d)	1730	truta (96h)	14.7	<i>Daphnia</i> (48h)	nd	1.4	<i>Selenastrum capricornutum</i> (5d)	0.022	145 (c)	14d	>400
flazassulfurão	codorniz	>2000	codorniz e pato	>5620	carpa (96h)	>20	<i>Daphnia</i> (48h)	>20	nd	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> (72h)	0.014	>100 (o) (c)	nd	>15.75
fluazifope-P-butilo	pato	>3500	nd	nd	truta (96h)	1.3	<i>Daphnia</i> (48h)		>1	<i>Navicula pelliculosa</i> (72h)	EbC50= 0.51	>0.2 (o) (c)	nd	>1000
glifosato	codorniz	>3851	codorniz e pato (5d)	>4640	truta (96h)	86	<i>Daphnia</i> (48h)	780	nd	<i>Selenastrum capricornutum</i> (7d)	13.8	>100 (o) (c)	nd	nd

Anexo V (cont.)- Características ecotoxicológicas das substâncias activas homologadas para a cultura da vinha, em Portugal (2008)

AVES			PEIXES			CRUSTÁCEOS			ALGAS		ABELHAS		MINHOCAS	
	Espécie	LD ₅₀ (mg/kg p.v)	Espécie (duração do ensaio)	LC ₅₀ (mg/kg ração)	Espécie (duração do ensaio)	LC ₅₀ (mg/l)	Espécie (duração do ensaio)	LC ₅₀ (mg/l)	EC ₅₀ (mg/l)	Espécie (duração do ensaio)	EC ₅₀ (mg/l)	LD ₅₀ (ug/abelha)	Espécie (duração do ensaio)	LC ₅₀ (mg/kg solo)
glifosato(sal de amônio)	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
glifosato(sal de isopropilamônio)	nd	nd	nd	nd	<i>Pimephales promelas</i> (96h)	97	<i>Daphnia</i> (48h)	930	nd	<i>Scenedesmus subspicatus</i> (72h)	EbC50= 72.9 ; ErC50=166	nd	<i>Eisenia foetida</i> (14d)	>5000
glifosato(sal trimetilsulfônio) **	nd	950 ⁽¹⁾	nd	nd	nd	38 ⁽¹⁾	nd	nd	40	nd	nd	nd	nd	nd
glufosinato de amônio	codorniz	2000 ⁽¹⁾	codorniz	>5000	truta (96h)	710	<i>Daphnia</i> (48h)	560--1000	nd	<i>Selenastrum capricornutum</i> <i>Selenastrum capricornutum</i> (14d)	37	>100	nd	LD50>1000
isoxabena	codorniz	>2000	codorniz e pato (5d)	>5000	truta (96h)	>1.1	<i>Daphnia</i> (48h)	>1.3	nd		>1.4	>100	nd	nd
linurão	codorniz	940	pato (8d)	3083	truta (96h)	3.15	<i>Daphnia</i> (48h)	0.75	nd	nd	nd	>1600 (o)	<i>Eisenia foetida</i> (14d)	>1000
oxifluorfena	codorniz	>2150	codorniz e pato (8d)	>5000	<i>Lepomis macrochirus</i> (96h)	0.2	<i>Daphnia</i> (48h)	1.5	nd	nd	nd	não tóxico	nd	>1000
paraquato	codorniz	175	codorniz (5d)	970	truta (96h)	26	<i>Daphnia</i> (48h)	nd	6.1	96h	EbC50= 0.1 ; ErC50=0.28	36 (o) ; 150 (c)	nd	>1380
pendimetalina	pato	1421	codorniz (8d)	4187	truta (96h)	0.14	<i>Daphnia</i> (48h)	nd	0.28	nd	nd	>101.2 (c)	14d	>1000
quizalofop-P-etilo	codorniz e pato	>2000	nd	nd	truta (96h)	>0.5	<i>Daphnia</i> (48h)	0.29	nd	nd	nd	nd		>1000
terbutilazina	codorniz e pato	>1000	codorniz e pato (8d)	>5620	truta (96h)	3.8--4.6	<i>Daphnia</i> (48h)	21-50.9	nd	<i>Scenedesmus subspicatus</i> (72h)	0.016--0.024	>100 (o) (c)	7d	>200
tiocianato de amônio**	codorniz	508 ⁽¹⁾	nd	nd	<i>Pimephales promelas</i>	100 ⁽¹⁾	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
MOLUSCICIDAS														
metaldeído	codorniz	170	codorniz (8d)	3460	truta (96h)	75	<i>Daphnia</i> (48h)	nd	>90	96h	73.5	>87 (o) ; >113 (c)	nd	>1000
metiocarbe	codorniz	5--10	codorniz (7d)	sem sinais de toxicidade	truta (96h)	0.436--4.7	<i>Daphnia</i> (48h)	0.019		<i>Scenedesmus subspicatus</i> (72h)	ErC50=1.15	não tóxico	<i>Eisenia foetida</i>	>200
tiodicarbe	codorniz	2023	pato	5620	<i>Lepomis macrochirus</i> (96h)	1.4	<i>Daphnia</i> (48h)	0.027	nd	nd	nd	moderadamente tóxico	nd	nd
NEMATODICIDAS														
1,3-dicloropropeno	codorniz	152	codorniz e pato	>10000	truta (96h)	3.9	<i>Daphnia</i> (48h)	6.2	nd	nd	pouco tóxico	6.6	nd	nd
aldicarbe	nd	nd	codorniz	71	truta (96h)	0.88	nd	nd	nd	nd	nd	tóxico	nd	nd
RODENTICIDAS														
brodifacume	pato	0.31	codorniz (40d)	0.8	truta (96h)	0.051	<i>Daphnia</i> (48h)	0.34	nd	nd	nd	nd	nd	nd
bromadiolona	codorniz	138	pato (5d)	110	truta (96h)	1.4	<i>Daphnia</i> (48h)	2	nd	nd	nd		nd	>1000
difenacume	galinha	>50	nd	nd	truta (96h)	0.1	<i>Daphnia</i> (48h)	0.52	nd	nd	nd	nd	nd	nd
warfarina	relativamente resistentes	nd	nd	nd	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	65 ⁽¹⁾	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

EC₅₀- Concentração efectiva média; LC₅₀- Concentração letal média; LD₅₀- Dose letal média; (o): oral; (c): contacto; nd- não definido

Os dados foram recolhidos a partir de Tomlin (2006), com excepção dos parâmetros assinalados com ⁽¹⁾

⁽¹⁾ FOORPRINT, 2008

ANEXO VI- Classificação dos pesticidas homologados para a vinha, segundo a toxicidade para peixes, crustáceos, algas, aves, abelhas e minhocas (2008)

	Peixes	Crustáceos	Algas	Aves	Abelhas	Minhocas
FUNGICIDAS						
azoxistrobina	1	1	1	5	4	4
benalaxil	2	1	2	5	5	4
benalaxil-m	2	2	3	5	5	4
carbendazime	1	1	2	5	4	2
ciazofamida	1	1	1	5	5	5
cimoxanil	3	3	2	5	4	5
ciprodinil	2	1	2	4	5	4
cobre (hidróxido)	2	1	3	4	4	4
cobre (oxicloreto)	1	1	3	-	4	4
cobre (óxido cuproso)	3	1	-	-	4	-
cobre (sulfato de cobre e cálcio)	3	2	1	4	4	4
cobre (sulfato)	3	2	-	4	-	-
cresoxime-metilo	1	1	1	5	4	4
dimetomorfe	2	3	3	5	4	5
dinocape	2	2	4	5	3	4
enxofre	4	4	4	5	-	5
espiroxamina	2	2	1	4	3	5
famoxadona	1	1	1	5	4	4
fenamidona	1	1	2	5	4	3
fenarimol	2	1	2	5	4	-
fenebuconazol	1	2	1	5	5	4
fenhexamida	2	3	2	5	5	5
fludioxonil	1	2	1	5	5	5
flusilazol	2	2	-	5	5	-
folpete	1	2	3	5	5	-
fosetil-alumínio	3	4	3	5	5	5
hexaconazol	2	2	-	5	5	4
iprovalicarbe	3	-	-	5	-	-
mancozebe	1	2	1	5	5	5
mepanipirime	2	1	1	5	5	5
metalaxil-m	4	4	4	4	4	4
metirame	1	1	1	5	4	5
miclobutanil	2	3	1	4	5	3
penconazol	2	2	1	5	3	5
piraclostrobina	1	1	1	5	4	4
pirimetanil	3	2	2	5	5	4
procimidona	2	2	-	5	-	-
propinebe	1	2	2	5	4	1
quinoxifena	1	1	1	5	5	4
tebuconazol	2	2	2	5	4	5
tetraconazol	2	2	-	3	5	-
tolilfluanida	1	1	2	5	5	5
trifloxistrobina	1	1	1	5	5	5
zoxamida	1	1	1	5	5	5
INSECTICIDAS						
abamectina	2	1	4	3	-	3
acetato de (E7,Z9)-dodec-7,9-dien-1-ilo	2	2	1	-	-	-
acrinatrina	1	1	1	5	2	5
alfa-cipermetrina	1	1	1	5	1	4
azadiractina	1	3	-	4	-	-
<i>Bacillus thuringiensis</i>	4	3	-	5	5	5
beta-ciflutrina	1	1	1	5	1	5
carbofurão	2	1	-	2	-	-
ciflutrina	1	1	2	5	-	5
cihexaestanho	1	1	-	4	4	-
cipermetrina	1	1	-	5	1	-
clorpirifos	1	1	-	3	1	4
clorpirifos-metilo	1	1	1	5	2	4
deltametrina	1	1	2	5	1	5
dicofol	1	1	1	5	4	3
enxofre	-	4	4	5	-	5
fenepiroximato	1	1	2	5	-	-
fenoxicarbe	2	1	2	5	-	4
flufenoxurão	1	1	3	5	5	5
fosalona	1	1	-	5	-	-

ANEXO VI (cont.)- Classificação dos pesticidas homologados para a vinha, segundo a toxicidade para peixes, crustáceos, algas, aves, abelhas e minhocas (2008)

	Peixes	Crustáceos	Algas	Aves	Abelhas	Minhocas
hexitiazox	2	2	-	5	5	-
imidaclopride	4	3	4	3	-	3
indoxacarbe	1	1	-	3	2	5
lambda-cialotrina	1	1	2	5	2	5
lufenurão	3	2	2	5	5	5
malatão	1	1	3	4	2	4
metomil	1	1	-	3	2	3
metoxifenoazida	2	2	2	5	5	5
óleo mineral	-	-	-	-	-	-
óleo de verão	-	-	-	-	-	-
spinosade	2	3	1	5	1	5
tau-fluvalinato	1	1	2	5	2	5
tebufenoazida	2	2	1	4	5	5
tiametoxame	4	4	4	4	1	5
triclorfão	1	1	3	3	-	-
HERBICIDAS						
amitrol	4	2	2	5	5	4
cicloxidime	4	3	3	5	5	5
diclobenil	2	2	2	4	3	5
diflufenicão	3	1	3	5	-	-
diurão	3	2	1	5	5	4
flazassulfurão	3	3	1	5	5	3
fluazifope-P-butilo	2	2	1	5	2	5
glifosato	3	4	3	5	5	-
glifosato(sal de amônio)	-	-	-	-	-	-
glifosato(sal isopropilamônio)	3	4	3	-	-	5
glifosato(sal trimetilsulfônio)	3	3	-	4	-	-
glufosinato de amônio	4	4	3	5	5	5
isoxabena	2	2	2	5	5	-
linurão	2	1	-	4	5	5
oxifluorfena	1	2	-	5	-	5
paraquato	3	2	1	4	4	5
pendimetalina	1	1	-	5	5	5
quizalofope-P-etilo	1	1	-	5	-	5
terbutilazina	2	3	1	5	5	4
tiocianato de amônio	3	-	-	4	-	-
MOLUSCICIDAS						
metaldeído	3	3	3	4	4	5
metiocarbe	1	1	2	2	-	4
tiodicarbe	2	1	-	5	-	-
NEMATODICIDAS						
1,3-dicloropropeno	2	2	-	4	3	-
aldicarbe	1	-	-	-	-	-
RODENTICIDAS						
brodifacume	1	1	-	1	-	-
bromadiolona	2	2	-	4	-	5
difenacume	1	1	-	3	-	-
warfarina	3	-	-	-	-	-

Classificação para peixes, crustáceos e algas (EC, 2001): 1- muito tóxico; 2- tóxico; 3- perigoso; 4-sem classificação
Classificação para aves (Kamrin, 1994), abelhas e minhocas (Linders *et al.*, 1994): 1- altamente tóxico; 2- muito tóxico; 3- moderadamente tóxico; 4- ligeiramente tóxico; 5- muito ligeiramente tóxico
(-): sem classificação, por falta de dados.

Anexo VII- Dados toxicológicos das substâncias activas homologadas para a vinha, em Portugal (Tomlin, 2006)

	Toxicidade oral		Toxicidade cutânea		Toxicidade inalação				
	Espécie	LD50 (mg/kg p.v)	Espécie	LD50 (mg/kg p.v)	Espécie	LC50 (mg/l ar)	ADI	NOEL (mg/kg b.w.)	
FUNGICIDAS									
azoxistrobina	ratos	>5000	ratos	>2000	ratos	0,69	0,1	18	2anos (ratos)
benalaxil	ratos	680	ratos	>5000	ratos	>4.2	0,05	100	2anos (ratos)
benalaxil-M	ratos	>2000	ratos	>2000	nd	nd	0,04	4,42	2anos (ratos)
carbendazime	cão	>2500	ratos	>2000	???	???	0,03	6	2anos (cão)
clazofamida	ratos	>5000	ratos	>2000	ratos	>5.5	0,17	17	ratos
cimoxanil	ratos	760	coelhos	>2000	ratos	>5.06	0,013	3	2anos (cão)
ciprodinil	ratos	>2000	ratos	>2000	ratos	>1.2	0,03	3	2anos (ratos)
cobre(hidróxido)	ratos	489	coelhos	>3160	ratos-4h	0,56	0,5	16 mgCu/kg	
cobre (oxicloreto)	ratos	950					0,15	16 mgCu/kg	
cobre(óxido cuproso)	ratos	1500	ratos	>2000	ratos	5	nd	500 mgCu/kg	ratos
cobre(sulfato de cobre e cálcio - mistura bordalesa)	ratos	>2302	ratos	>2000	ratos	3,98	0,5	16 mgCu/kg	
cobre(sulfato)					ratos	1,48	0,15	500mg/kg dieta	ratos
cresoxime-metilo	ratos	>5000	ratos	>2000	ratos	>5.6	0,4	36	2anos (ratos)
dimetomorfe	ratos	3900	ratos	>2000	ratos	>4.2	0,05	9	2anos (ratos)
dinocape	ratos	990	coelhos	>2000	ratos	>3	0,008	6	2anos (ratos)
enxofre	ratos	>5000	nd	nd	nd	nd	nd		
espiroxamina	ratos	500	ratos	1068	ratos	1,982	0,025	70 mg/kg dieta	2anos (ratos)
famoxadona	ratos	>5000	ratos	>2000	ratos	>5.3	0,006	1,2	cão
fenamidona	ratos	2028	ratos	>2000	ratos	2,1	0,04	3,6	2anos (ratos)
fenarimol	cão	>200	coelhos	>2000	nd	nd	0,01	25 mg/kg dieta	2anos (ratos)
fenebuconazol	ratos	200	ratos	>5000	ratos	>2.1	0,03	6,4	
fenehexamida	ratos	>5000	ratos	>5000	ratos	>5.057	0,183	500mg/kg dieta	2anos (ratos)
fludioxonil	ratos	>5000	ratos	>2000	ratos	>0.0026	0,4	40	2anos (ratos)
flusilazol	ratos	674	coelhos	>2000	ratos	3,7	0,001	10 mg/kg dieta	2anos (ratos)
folpete	ratos	>9000	coelhos	>4500	ratos	1,89	0,1	325 mg/kg dieta	1ano (cão)
fosetil-alumínio	ratos	>7080	ratos	>2000	ratos	>5.11	2,98	298	2anos (cão)
hexaconazol	ratos	2189	ratos	>2000	ratos	>5.9	0,005	10 mg/kg dieta	2anos (ratos)
iprovalicarbe	ratos	5000	ratos	5000	ratos	5	0,015		
mancozebe	ratos	>5000	coelhos	>5000	ratos	>5.14	0,03	4,8	2anos (ratos)
mepanipirime	ratos	>5000	ratos	>2000	ratos	>0.59	0,024	2,45	2anos (ratos)
metalaxil-M	ratos	375	ratos	>2000	ratos	>2.29	0,08	8	2anos (cão)
metirame	ratos	>5000	ratos	>2000	ratos	>5.7	0,03	3,1	2anos (ratos)
miclobutanil	ratos	1600	coelhos	>5000	ratos	5,1	0,03	16	ratos
penconazol	ratos	2125	ratos	>3000	ratos	>4	0,03	3,8	2anos (ratos)
piraclostrobina	ratos	>5000	ratos	>2000	ratos	0,69	0,03	3	2anos (ratos)
pirimetanil	ratos	4150	ratos	>5000	ratos	>1.98	0,17	20	2anos (ratos)
procimidona	ratos	6800	ratos	>2500	ratos	>1.5	0,1	300	2anos (ratos)
propinebe	coelho	>2500	ratos	>5000	ratos	>0.7	0,007	50 mg/kg dieta	2anos (ratos)
quinoxifena	ratos	5000	ratos	2000	ratos	2,38	0,2		
tebuconazol	ratos	1700	ratos	>5000	ratos	0,37	0,03	100 mg/kg dieta	2anos (cão)
tetraconazol	ratos	1031	ratos	>2000	ratos	>3.66	0,005	3.9 (LOAEL)	2anos (ratos)
tolilfluanida	ratos	>5000	ratos	>5000	ratos	0,16	0,08	3,6	2anos (ratos)
trifloxistrobina	ratos	>5000	ratos	>2000	ratos	>4.646	0,04	9,8	2anos (ratos)
zoxamida	ratos	>5000	ratos	>2000	ratos	>5.3	0,5	50	1ano (cão)

Anexo VII (cont.)- Dados toxicológicos das substâncias activas homologadas para a vinha, em Portugal (Tomlin, 2006)

	Toxicidade oral		Toxicidade cutânea		Toxicidade inalação			NOEL (mg/kg b.w.)	
	Espécie	LD50 (mg/kg p.v)	Espécie	LD50 (mg/kg p.v)	Espécie	LC50 (mg/l ar)	ADI		
INSECTICIDAS									
abamectina	ratos	10	coelhos	>2000	nd	nd	0,002	nd	
acetato de (E7,Z9)-dodec-7,9-dien-1-ilo	ratos	>5000	nd	nd	nd	nd	nd	nd	
acrinatrina	ratos	>5000	ratos	>2000	ratos-4h	1,6	0,02	2,4	90d (ratos)
alfa-cipermetrina	ratos	57	ratos	>2000	ratos	>0.593	0,02	1,5	1ano (cão)
azadiractina (1)	ratos	>5000	coelhos	>2000	ratos	0,72	nd	nd	
Bacillus thuringiensis subsp kurstaki	nd	>5050	coelhos	>2000	ratos	>5.95	nd	8400	2anos (ratos)
beta-ciflutrina	ratos	91	ratos	>5000	ratos	0,1	0,02	60	90 dias (cão)
carbofurão	ratos	8	ratos	>2000	ratos	0,075	0,002	20 mg/kg dieta	2anos (ratos)
ciflutrina	cão	>100	ratos	>5000	ratos	0,5	0,02	50	2anos (ratos)
cihexaestanho (69)	coelho	500	coelhos	>2000	nd	nd	0,007		
cipermetrina	ratos	138	coelhos	>2460	ratos	2,5	0,05	5	2anos (cão)
clorpirifos	ratos	135	coelhos	>5000	ratos	>0.2	0,01	0,1	2anos (ratos)
clorpirifos-metilo	ratos	1100	coelhos	>2000	ratos	>0.67	0,01	0,1	2anos (ratos)
deltametrina	cão	>3000	ratos	>2000	ratos	2,2	0,01	1	2anos (ratos)
dicofol	ratos	578	coelhos	>2500	ratos	>5	0,002	0,82	1ano (cão)
enxofre (53)	ratos	>5000	nd	nd	nd	nd	nd		
fenepiroximato	ratos	245	ratos	>2000	ratos	0,33	0,01		
fenoxicarbe	ratos	>10000	ratos	>2000	ratos	>4.4	0,055		
flufenoxurão	ratos	>3000	ratos	>2000	ratos	>5.1	0,035	22	2anos (ratos)
fosalona	ratos	120	ratos	1500	ratos	0,7	0,02	2,5	2anos (ratos)
hexitiazox	ratos	>5000	ratos	>5000	ratos	>2	0,03		
imidaclopride	ratos	450	ratos	>5000	ratos	>0.069	0,06	100 mg/kg dieta	2anos (ratos)
indoxacarbe	ratos	268	coelhos	>5000	ratos	>2	0,006	40	2anos (ratos)
lambda-cialotrina	ratos	56	ratos	632	ratos	0,06	0,005	0,5	1ano (cão)
lufenurão (44)	ratos	>2000	ratos	>2000	ratos	>2.35	0,01	2	2anos (ratos)
malatião	ratos	775	ratos	>2000	ratos	>5.2	0,3	29	2anos (ratos)
metomil (69)	ratos	30	coelhos	>2000	ratos	0,258	0,02	100 mg/kg dieta	2anos (ratos)
metoxifenoizida	ratos	>5000	ratos	>5000	ratos	>4.3	0,1	10	2anos (ratos)
óleo mineral									
óleo de verão	nd	nd	coelho	>5000	nd	nd	nd		
spinosade	ratos	3783	coelhos	>2000	ratos	>5.18	0,02	5	13semanas(cão)
tau-fluvalinato	ratos	261	coelhos	>2000	ratos	>0.56	0,01	1	ratos
tebufenozida	ratos	>5000	ratos	>5000	ratos	>4.3	0,02	5,5	2anos (ratos)
tiametoxame	ratos	1563	ratos	>2000	ratos	>3.72	0,026		
triclorfão	ratos	250	ratos	>5000	ratos	>2.3	0,02	100	2anos (ratos)

Anexo VII (cont.)- Dados toxicológicos das substâncias activas homologadas para a vinha, em Portugal (Tomlin, 2006)

	Toxicidade oral		Toxicidade cutânea		Toxicidade inalação		ADI	NOEL (mg/kg b.w.)	
	Espécie	LD ₅₀ (mg/kg p.v)	Espécie	LD ₅₀ (mg/kg p.v)	Espécie	LC ₅₀ (mg/l ar)			
HERBICIDAS									
amitrol	ratos	>10000	ratos	>2500	ratos	>439 mg/m3	0,002	0,5	2 anos (ratos)
cicloxdime	ratos	5000	ratos	>2000	ratos	>5.28	0,07	32	2 anos (ratos)
diclobenil	ratos	>2000	coelhos	>2000	ratos	>0.25	0,025	2,5	2 anos (ratos)
diflufenicão	ratos	>2000	ratos	>2000	ratos	>5.12	0,185	1000	90 dias (cão)
diurão	ratos	>2000	coelhos	>2000	ratos	>7	0,002	125 mg/kg/dieta	2anos (cão)
flazassulfurão	ratos	>5000	ratos	>2000	ratos	5,99	0,013		
fluazifope-P-butilo	ratos	2451	coelhos	>2000	ratos	>6.06	0,01	1	2anos (ratos)
glifosato	ratos	>5000	coelhos	>5000	ratos	>4.98	1	31	2anos (ratos)
glifosato(sal de amónio)	ratos	4613	coelhos	>5000	ratos	>1.9	1		
glifosato(sal de isopropilamónio)	ratos	>5000	coelhos	>5000	ratos	>1.3	1		
glifosato(sal trimetilsulfónio)	ratos	748	ratos	464	ratos	5,1	0,2		
glufosinato de amónio	cão	200	ratos	4000	ratos	1,26	0,02	2	2anos (ratos)
isoxabena	cão	>5000	coelhos	>2000	ratos	>1.99	0,056	5,6	2anos (ratos)
linurão	ratos	1500	ratos	>2000	ratos	>4.66	0,008	0,9	1ano (cão)
oxifluorfena	ratos	>5000	coelhos	>10000	ratos	>5.4	0,003	40 mg/kg/dieta	ratos
paraquato	ratos	129	ratos	911	nd	nd	0,005	1,7	2anos (ratos)
pendimetalina	ratos	2899	coelhos	>2000	ratos	>320	0,125	12,5	2anos (cão)
quizalofope-P-etilo	ratos	1210	ratos	5000	ratos	5,8	0,009	7,7	90dias (ratos)
terbutilazina	ratos	1590	ratos	>2000	ratos	>5.3	0,0022	0,4	1ano (cão)
tiocianato de amónio	ratos	>10000	ratos	>2500	ratos	>439 mg/m3	0,002	0,5	2 anos (ratos)
MOLUSCICIDAS									
metaldeído	ratos	283	ratos	>5000	ratos	>15	0,025	nd	
metiocarbe	cão	25	ratos	>2000	ratos	0,3	0,02	60 mg/kg dieta	2anos (cão)
tiodicarbe	ratos	66	coelhos	>2000	ratos	0,32	0,03	3,75	2anos (ratos)
RODENTICIDAS									
brodifacume	coelhos	0,2	coelhos	0,25	ratos	0,00395	nd	nd	coelhos
bromadiolona	coelhos	1	coelhos	1,71	ratos	0,00043		0,008	coelhos
difenacume	ratos	1,8	ratos	17,2	nd	nd	nd	nd	ratos
warfarina	ratos	186	nd	nd	nd	nd	nd	nd	ratos

LD₅₀- Dose Letal média; **LC₅₀**- Concentração Letal média; **ADI**- Ingestão diária aceitável (*Acceptable Daily Intake*); **NOEL**- Nível sem efeitos observáveis (*No Observable Effect Level*); **b.w.**- peso corporal (*body weight*)

Anexo XIII- Procedimentos necessários ao cálculo dos índices PRISH-1, PRISH-2, PRIES-1, PRIES-2, PRISW-1, PRISW-2 e ERIP

Índice de risco dos pesticidas para o sistema de solo hipógeo a curto prazo: PRIHS-1 (*Short-Term Pesticide Risk Index for the Hypogean Soil System*)

Este índice calcula o risco para os organismos do subsolo, imediatamente após uma aplicação de pesticida. A concentração ambiental prevista (PEC) é calculada assumindo que o produto se distribui uniformemente numa superfície de 1 hectare, e numa espessura de 5 centímetros. Parte-se também do pressuposto que o solo apresenta uma densidade de 1,5 g/cm³. Para o cálculo deste índice, foram seleccionados, como organismos não-alvo representativos deste sistema, as minhocas, os artrópodes benéficos e os mamíferos. De referir que foi atribuído um peso menor aos mamíferos (por exposição cutânea), por se considerar que o seu papel ecológico é relativamente baixo no sistema de solo hipógeo. Perante este cenário, o índice PRIHS-1 pode ser calculado através da expressão apresentada no Quadro A8.1.

Quadro A8.1- Índice de risco ambiental PRISH-1

Equação	Dados de entrada
$PRIHS-1 = (A \times 5,5) + (B \times 5) + (C \times 2)$	$PEC = \frac{MRA}{750}^*$ $A = \frac{EC_{50}}{PEC} \text{ (minhocas)}$ $B = \% \text{ de efeito (MRA) (artrópodes benéficos)}$ $C = \frac{LD_{50cut}}{PEC} \text{ (mamíferos)}$
<small>PEC- Concentração ambiental prevista (<i>Predicted Environmental Concentration</i>); MRA- Dose Máxima de Aplicação (<i>Maximum Rate of Application</i>), g/ha; EC₅₀- Concentração Efectiva média; LD_{50cut}- Dose Letal média por contacto cutâneo (*) Massa de solo considerada: 10000 m² x 5 cm x 1,5 g/cm³ = 750000 kg (uma vez que PEC é expresso em mg/kg de solo, este valor foi corrigido por um factor 1000). A, B e C- estabelecidos de acordo com os parâmetros estipulados no Quadro A8.2.</small>	

O Quadro A8.2 resume as pontuações (*score*) e pesos (*weight*) atribuídos aos diferentes intervalos das categorias em que os valores de TER podem ser subdivididos. De referir que, no que diz respeito aos artrópodes benéficos, não se consegue obter um TER real, uma vez que este método apenas estabelece end points de inibição de actividade (acima ou abaixo de 30%). Os valores do índice PRIHS-1 variam entre 0 e 100.

Quadro A8.2- Classes, *scores* e pesos (W) dos parâmetros ecotoxicológicos dos pesticidas para os organismos representativos do sistema solo hipógeo, a curto prazo

Minhocas (A)		Artrópodes benéficos (B)		Mamíferos (C)	
EC ₅₀ /PEC	Score	% efeito (MRA)	Score	LD _{50cut} /PEC	Score
>1000	0	(2xMRA)= 0%	0	>1000	0
1000-100	1	0%<MRA<30%	2	1000-100	1
100-10	2	MRA > 30%	4	100-10	2
10-1	4	(0,5xMRA)>30%	8	10-1	4
<1	8			<1	8
W=5,5		W=5		W=2	

Índice de risco dos pesticidas para o sistema de solo hipógeo a longo prazo: PRIHS-2 (*Long-Term Pesticide Risk Index for the Hypogean Soil System*)

Este índice difere do anterior na medida em que considera um período médio de tempo após a aplicação do pesticida, entrando assim em linha de conta a persistência da substância activa. No que diz respeito aos organismos considerados, aqui acrescentam-se os microrganismos, assumindo que o seu papel ecológico é mais relevante a longo termo. Também, neste índice, não se consegue obter um TER real para aos artrópodes benéficos. O Quadro A8.4 reporta as pontuações e pesos atribuídos aos diferentes intervalos das categorias em que os valores de TER (ou níveis de efeitos) podem ser subdivididos,

utilizados no cálculo do índice PRISH-2 (Quadro A8.3).

Quadro A8.3- Índice de risco ambiental PRISH-2

Equação	Dados de entrada
	$PEC_{LT} = \frac{PEC_{ST} (1 - e^{-kt})}{kt}$
	$A = \frac{NOEC \text{ (minhocas)}}{PEC_{LT}}$
PRIHS-2 = (A x 4) + (B x 4) + (C x 3).(D x 1,5)	B = % de efeito (microrganismos)
	C = % de efeito (artrópodes benéficos)
	$D = \frac{NOEL \text{ (mamíferos)}}{CD}$
<p>PEC_{LT}- Concentração ambiental prevista após algum tempo, no solo (<i>Long Term PEC</i>); PEC_{ST}- PEC imediatamente após a aplicação, calculado no índice PRISH-1; NOEC- Concentração sem efeitos observados (<i>No Observed Effect Concentration</i>); CD- Concentração na dieta (mg/kg); t- período de tempo considerado, variável com os organismos em questão (e.g. 14 dias para minhocas, 730 dias para mamíferos); k= ln 2/DT₅₀ A, B, C e D- estabelecidos de acordo com os parâmetros estipulados no Quadro A8.4</p>	

Quadro A8.4- Classes, scores e pesos (W) dos parâmetros ecotoxicológicos dos pesticidas para os organismos representativos do sistema solo hipógeo, a longo prazo

Minhocas (A)		Microrganismos (B)		Artrópodes benéficos (C)		Mamíferos (D)	
NOEC/PEC (14 dias)	Score	% efeito	Score	% efeito	Score	NOEL/CD (2 anos)	Score
>1000	0	(2xMRA)= 0%	0	(2xMRA)= 0%	0	>1000	0
1000-100	1	0%<MRA<25%	2	0%<MRA<30%	2	1000-100	1
100-10	2	MRA > 25%	4	MRA > 30%	4	100-10	2
10-1	4	(0,5xMRA)>25%	8	(0,5xMRA)>30%	8	10-1	4
<1	8					<1	8
W=4		W=4		W=3		W=1,5	

Índice de risco dos pesticidas para o sistema de solo epígeo a curto prazo: PRIES-1 (*Short-Term Pesticide Risk Index for the Epygean Soil System*)

Este índice permite avaliar o risco para organismos não-alvo da superfície do solo, imediatamente após a aplicação do pesticida. São consideradas as abelhas, aves, artrópodes benéficos e mamíferos como organismos representativos deste sistema, e o índice pode ser calculado com base nas expressões apresentadas no Quadro A8.5.

O Quadro A8.6 reporta os intervalos a classificação do risco para os organismos seleccionados, juntamente com as suas pontuações e pesos relativos para o cálculo do PRIES-1. Importa referir que o maior peso atribuído às aves deve se ao facto de se considerar que estas são mais susceptíveis que os mamíferos, devido à sua maior mobilidade.

Quadro A8.5- Índice de risco ambiental PRIES-1

Equação	Dados de entrada
	$A = HQ = \frac{MRA}{LD_{50}} \text{ (abelhas)}$
	$B = \frac{LD_{50}}{TDI} \text{ (aves)}$
PRIES-1 = (A x 3) + (B x 4) + (C x 3) + (D x 2,5)	C= % de efeito (artrópodes benéficos)
	$D = \frac{LD_{50}}{TDI} \text{ (mamíferos)}$
<p>HQ- Coeficiente de risco; MRA- Dose Máxima de Aplicação (g/ha); LD₅₀- Dose Letal média (µg/abelha); LD₅₀, Dose Letal média (mg/kg, para aves e mamíferos); TDI- Dose diária ingerida (<i>Total Daily Intake</i>), calculada com base nas concentrações normalmente determinadas nas culturas, após um tratamento com pesticidas.; A, B, C e D- estabelecidos de acordo com os parâmetros estipulados no Quadro A8.6</p>	

Quadro A8.6- Classes, scores e pesos (W) dos parâmetros ecotoxicológicos dos pesticidas para os organismos representativos do sistema solo epígeo, a curto prazo

Abelhas (A)		Aves (B)		Artrópodes benéficos (C)		Mamíferos (D)	
HQ	Score	LD ₅₀ /TDI	Score	% efeito	Score	LD ₅₀ /TDI	Score
>1	0	>1000	0	(2xMRA)= 0%	0	>1000	0
1-10	1	1000-100	2	0%<MRA<30%	2	1000-100	1
10-100	2	100-10	4	MRA > 30%	4	100-10	2
100-1000	4	10-1	8	(0,5xMRA)>30%	8	10-1	4
>1000	8	<1				<1	8
W=3		W=4		W=3		W=2,5	

Índice de risco dos pesticidas para o sistema de solo epígeo a longo prazo: PRIES-2 (*Long-Term Pesticide Risk Index for the Epygean Soil System*)

Este índice difere do anterior na medida em que considera um período médio de tempo após a aplicação do pesticida, na avaliação do risco para os organismos representativos do solo epígeo. Devido aos vários cenários ambientais possíveis, não se consegue calcular o PEC, impossibilitando a obtenção de um TER quantitativo. Consequentemente, este é um índice qualitativo, que se calcula de acordo com a expressão referida no Quadro A8.7.

Quadro A8.7- Índice de risco ambiental PRIES-2

Equação	Dados de entrada
$PRIES-2 = \frac{\sum_{i=1}^5 T_i}{5} \times \frac{(A + S)}{2} \times B \times P \times MRA$	<p>T_i- Pesos relativos aos parâmetros de efeitos (Quadro A8.9)</p> <p>A- Valor da distribuição ambiental prevista para o compartimento ar (de acordo com o Modelo de fugacidade de Mackay, nível I)</p> <p>S- Valor da distribuição ambiental prevista para o compartimento solo (de acordo com o Modelo de fugacidade de Mackay, nível I)</p> <p>B- Bioacumulação</p> <p>P- Persistência, tempo de meia-vida no solo (DT₅₀)</p> <p>MRA- Dose Máxima de Aplicação, g/ha</p>

A, S, B, P e MRA- estabelecidos de acordo com os parâmetros estipulados no Quadro A8.8

Para a obtenção deste índice, são necessários não só parâmetros relativos a exposição (Quadro A8.8), mas também relativos ao efeitos (Quadro A8.9).

Quadro A8.8- Classes e scores dos parâmetros de exposição dos pesticidas para o sistema solo epígeo, a longo prazo

Persistência (P)		Bioacumulação (B)		Afinidade para o ar (A)		Afinidade para o solo (S)		MRA	
DT ₅₀ (d)	Score	log k _{ow}	Score	%	Score	%	Score	g/ha	Score
<10	1	<2,5	1	<0,01	1	<1	0	<50	1
10-30	2	2,5-3,5	1,1	0,01-5	1,25	1-20	2	50-200	2
30-90	3	>3,5	1,25	>5	1,5	>20	4	200-1000	3
90-300	4						8	1000-10000	4
>300	5							<10000	5

É importante referir que o Modelo de fugacidade de Mackay Nível I, considera o compartimento ambiental água muito grande, o que acaba por reduzir a quantidade relativa de pesticida nos compartimentos ar e solo. Como tal, considera-se, para a obtenção deste índice, uma percentagem de 5% no compartimento ar, e 20% no compartimento solo, como relativa a uma elevada afinidade.

As plantas, não consideradas no índice PRIES-1, são agora tomadas em linha de conta. Assumindo que a cultura da área tratada não é afectada, não se excluem os possíveis efeitos em plantas de outras espécies que se encontrem fora dessa área.

Neste caso, um intervalo de NOEL não é indicado, considerando-se apenas a presença ou ausência de fitotoxicidade, sendo este um dos parâmetros apresentados no Quadro A8.9, junto com outros dados de efeito.

Teoricamente, este índice deve oscilar entre 0,1 e 187. No entanto, valores superiores a 100 são muito raros, já que é pouco comum um pesticida ser considerado como muito tóxico para todos os organismos em questão, e ter uma elevada afinidade tanto para o compartimento ar como para o solo.

Quadro A8.9- Classes e scores dos parâmetros de efeitos dos pesticidas para os organismos representativos do sistema solo epígeo, a longo prazo

Plantas (T ₁)		Abelhas (T ₂)		Artrópodes benéficos (T ₃)		Aves (T ₄)		Mamíferos (T ₅)	
FIT.	Score	NOEL (µg/abelha)	Score	NOEL (g/ha)	Score	NOEL (mg/kg dieta)	Score	NOEL (mg/kg dieta)	Score
+	4	<0,1	4	<10	4	<0,1	4	>1000	0
-	0,1	0,1-1	3	10-100	3	0,1-1	3	1000-100	1
		1-10	2	100-500	2	1-10	2	100-10	2
		10-100	1	500-1000	1	10-100	1	10-1	4
		>100	0,1	>1000	0,1	>100	0,1	<1	8

Índice de risco dos pesticidas para o sistema água superficial a curto prazo: PRISW-1 (*Short-Term Pesticide Risk Index for the Surface Water System*)

Este índice avalia o risco no sistema água superficial (1 metro de profundidade e até 20 metros da área tratada), imediatamente após a aplicação do pesticida. O PEC é obtido considerando os fenômenos de drift e de escoamento, como se pode verificar no Quadro A8.10.

O Quadro A8.11 reporta as pontuações e pesos relativos a cada TER, obtidos como a razão entre a toxicidade aguda (EC₅₀ ou LD₅₀) e o PEC, para os organismos representativos deste sistema.

Quadro A8.10- Índice de risco ambiental PRISW-1

Equação	Dados de entrada
PRISW-1 = (A x 3) + (B x 4) + (C x 5,5)	$A = \frac{EC_{50}}{PEC}$ (algas)
	$B = \frac{EC_{50}}{PEC}$ (<i>Daphnia</i>)
	$C = \frac{LC_{50}}{PEC}$ (peixes)
	$PEC = Q_D + R_0$
	$Q_D = MRA \times D_F$
<small>EC₅₀- Concentração Efectiva média; LD₅₀- Dose Letal média; PEC- Concentração ambiental prevista; Q_D- Quantidade de pesticida que atinge a água, por drift; R₀- Quantidade de pesticida que atinge a água, por escoamento, obtido pelo modelo SoilFug, num cenário de worst case; D_F- Fração de drift, considerada 4%; MRA- Dose máxima de aplicação; A, B e C- estabelecidos de acordo com os parâmetros estipulados no Quadro A8.11</small>	

Quadro A8.11- Classes, scores e pesos (W) dos parâmetros ecotoxicológicos dos pesticidas para os organismos representativos do sistema água superficial, a curto prazo

Algas (A)		<i>Daphnia</i> (B)		Peixes (C)	
EC ₅₀ /PEC	Score	EC ₅₀ /PEC	Score	LC ₅₀ /PEC	Score
>10000	0	>10000	0	>10000	0
10000-1000	1	10000-1000	1	10000-1000	1
1000-100	2	1000-100	2	1000-100	2
100-10	4	100-10	4	100-10	4
10-2	6	10-2	6	10-2	6
< 2	8	< 2	8	< 2	8
W=3		W=3		W=3	

Índice de risco dos pesticidas para o sistema água superficial a longo prazo: PRISW-2 (*Long-Term Pesticide Risk Index for the Surface Water System*)

No que diz respeito ao índice PRISW-2 (que difere do anterior na medida em que considera um determinado período de tempo após a aplicação do pesticida), um PEC quantitativo é muito difícil de obter, pelo que se utiliza uma abordagem qualitativa baseada no PED obtido pelo Modelo de fugacidade de Mackay Nível I. No entanto, uma correlação entre o PEC após a aplicação do pesticida, obtido pelo modelo SoilFug, e o PED fornecido pelo Modelo de Mackay, foi verificada e encontra-se no Quadro A8.12.

Quadro A8.12- Classes de concentração na água (CCW), em função da relação com o PED (Fugacidade Nível I) e o PEC_{ST}

% H ₂ O (Fugacidade Nível I)	PEC _{ST} ^(a) (SoilFug) (mg/L)	DT ₅₀ solo (d)	Score
>95	1E ⁻² – 1E ⁻¹	<5	0,01
60-95	1E ⁻³ – 1E ⁻²	5-10	0,1
20-60	1E ⁻⁴ – 1E ⁻³	10-30	1
2-20	1E ⁻⁵ – 1E ⁻⁴	30- 90	10
0,1-2	1E ⁻⁶ – 1E ⁻⁵	90-300	50
		>300	100

(a) Os valores a negrito (limites superiores dos intervalos de PEC_{ST}, cenário *worst case*) representam as classes de concentração na água (CCW)
PEC_{ST}- PEC imediatamente após a aplicação do pesticida; DT₅₀- tempo de meia vida no solo

Os valores de CCW extraídos do Quadro A8.12, são então utilizados no cálculo dos TER para os organismos representativos do sistema água superficial, a longo prazo, como se pode verificar no Quadro A8.13. Para esse mesmo cálculo, é necessário recorrer ao Quadro A8.14 para determinação de alguns parâmetros essenciais.

Quadro A8.13- Índice de risco ambiental PRISW-2

Equação	Dados de entrada
$PRISW-2 = \sum (TER \times W) \times B \times S$	TER= NOEL x TEW TEW= TCW x DT ₅₀ $TCW = \frac{MRA \times CCW}{10}$ W- Peso (<i>weight</i>) B- Bioacumulação S- Valor da distribuição ambiental prevista para o compartimento sedimentos (de acordo com o Modelo de fugacidade de Mackay, nível I)

B, S e W- estabelecidos de acordo com os parâmetros estipulados no Quadro A8.14
NOEL- Dose sem efeitos observáveis; TEW- Exposição teórica na água (mg/L); TCW- Concentração teórica na água (mg/L); DT₅₀- tempo de meia vida no solo; MRA- Dose Máxima de Aplicação (g/ha); CCW- Classes de concentração na água (mg/L), segundo o Quadro A8.12

Quadro A8.14- Classes, scores e pesos (W) dos parâmetros ecotoxicológicos dos pesticidas para os organismos representativos do sistema água superficial, a longo prazo

Algas		Daphnia		Peixes		Bioacumulação		Afinidade para os sedimentos (Fugacidade Nível I)	
TER	Score	TER	Score	TER	Score	log K _{ow}	Score	%	Score
>1000	0	>1000	0	>1000	0	≤2,5	0	<1	1
100-1000	1	100-1000	1	100-1000	1	2,5-3,5	2	1-30	1,1
10-100	2	10-100	2	10-100	2	>3,5	4	>30	1,25
1-10	4	1-10	4	1-10	4		8		
<1	8	<1	8	<1	8				
W=2		W=3		W=3					

Os valores do índice PRISW-2 variam entre 0 e 100.

Índice de risco ambiental para pesticidas: ERIP (Environmental Risk Index for Pesticides)

O ERIP é um índice geral que fornece informação sobre todos os riscos ambientais derivados do uso de pesticidas. Devido ao elevado número de parâmetros envolvidos na caracterização do risco ambiental, e à impossibilidade de obter valores

quantitativos quer de exposição como de efeitos, este é um índice qualitativo.

O índice é calculado com base na informação resumida no Quadro A8.15, utilizando os parâmetros de exposição (PED's, tempo de meia vida no solo, bioacumulação e dose máxima de aplicação) calculados com base nos Quadros A8.16 e A8.17, e parâmetros de efeitos para os organismos representativos dos três sistemas ambientais já referidos (solo epígeo e hipógeo, e água superficial), referidos nos Quadros A8.18, A8.19 e A8.20.

Quadro A8.15- Índice de risco ambiental para pesticidas (ERIP)

Equação	
$ERIP = [(D_{[(W+SED)/2]} \times T_{wat}) \times W_1 + (D_{[(A+S)/2]} \times T_{epy}) \times W_2 + (D_S \times T_{hypo}) \times W_3] \times P \times B \times MRA$	
Dados de entrada	
<p>$D_{[(W+SED)/2]}$: Valor da distribuição ambiental prevista na água (w) e nos sedimentos (sed), em % (Modelo de fugacidade de Mackay Nível I); $D_{[(A+S)/2]}$: Valor da distribuição ambiental prevista no ar (a) e no solo (S), em % (Modelo de fugacidade de Mackay Nível I); D_S: Valor da distribuição ambiental prevista no solo (S), em % (Modelo de fugacidade de Mackay Nível I); T_{wat}, T_{epy}, T_{hypo}: dados toxicológicos e ecotoxicológicos para vários organismos representativos dos três sistemas ambientais (água superficial, solo epígeo e hipógeo, respectivamente); W_i: Pesos; P: tempo de meia vida no solo (DT_{50}); B: Bioacumulação ($\log k_{ow}$)</p>	

Quadro A8.16- Classes, scores e pesos (W) da afinidade dos pesticidas para os compartimentos ar, água, solo e sedimentos

Afinidade para o ar (D_A)		Afinidade para a água (D_W)		Afinidade para o solo (D_S)		Afinidade para os sedimentos (D_{SED})	
%	Score	%	Score	%	Score	%	Score
<0,1	0,5	<1	0,5	<0,1	0,5	<0,1	0,5
0,1-1	1	1-10	1	0,1-5	1	0,1-5	1
1-5	1,25	10-50	1,25	5-10	1,25	5-10	1,25
5-20	1,5	50-90	1,5	10-30	1,5	10-30	1,5
>20	2	>90	2	>30	2	>30	2
W=1		W=1,5		W=1		W=1	

Importa salientar a atribuição de pesos diferentes aos vários compartimentos ambientais. A água é considerada como o compartimento mais relevante, em oposição aos sedimentos, o menos relevante. Os dados toxicológicos e ecotoxicológicos os vários sistemas ambientais considerados, são determinados através da média dos valores atribuídos aos diferentes organismos representativos (Quadros A8.18, A8.19 e A8.20). Nestes Quadros, consideram-se as toxicidade aguda e crónica, a seleccionar em função dos dados existentes.

Quadro A8.17- Classes e scores da persistência, bioacumulação e dose máxima de aplicação (MRA) dos pesticidas

Persistência (P)		Bioacumulação (B)		MRA	
DT_{50} (d)	Score	$\log k_{ow}$	Score	g/ha	Score
<10	0,5	<2,5	1	<50	0,5
10-30	1	2,5-3,5	1,1	50-200	1
30-90	2	>3,5	1,25	200-1000	2
90-300	3			1000-10000	3
>300	4			<10000	4

DT_{50} - tempo de meia-vida no solo; $\log k_{ow}$ - Coeficiente de partição octanol-água; MRA- Dose Máxima de Aplicação, g/ha

Quadro A8.18- Classes e scores de dados ecotoxicológicos dos pesticidas para os organismos representativos do sistema água superficial, a curto e longo prazo

Algas (A)			Daphnia (B)			Peixes (C)		
NOEC (96h)	EC_{50} (96h) (mg/L)	Score	NOEC (21-28d)	EC_{50} (48h) (mg/L)	Score	NOEC (14-28d)	EC_{50} (96h) (mg/L)	Score
<0,01	<1	2	<10 ⁻³	<0,1	2	0	>10000	0
0,01-0,1	1-10	1,5	10 ⁻³ - 10 ⁻²	0,1-1	1,5	1	10000-1000	1
0,1-1	10-100	1	10 ⁻² - 10 ⁻¹	1-10	1	2	1000-100	2
1-10	100-1000	0,5	10 ⁻¹ - 1	10-100	0,5	4	100-10	4
>10	>1000	0,1	>1	>100	0,1	6	10-2	6

Quadro A8.19- Classes e scores de dados toxicológicos e ecotoxicológicos dos pesticidas para os organismos representativos do sistema solo epígeo

do sistema solo epigeo												
Plantas		Abelhas			Artrópodes benéficos		Aves			Mamíferos		
FIT.	Score	NOEL ^(a)	LD ₅₀ ^(a)	Score	%	Score	NOEL ^(b)	LD ₅₀ ^(b)	Score	NOEL ^(b)	LD ₅₀ ^(b)	Score
+	2	<0,01	<0,1	2	>80	2	<1	<10	2	<1	<10	2
-	0,1	0,01-0,1	0,1-1	1,5	80-50	1,5	1-10	10-10E ²	1,5	1-10	10-10E ²	1,5
		0,1-1	1-10	1	50-30	1	10-10E ²	10E ² -10E ³	1	10-10E ²	10E ² -10E ³	1
		1-10	10-100	0,5	30-10	0,5	10E ² -10E ³	10E ³ -10E ⁴	0,5	10E ² -10E ³	10E ³ -10E ⁴	0,5
		>10	>100	0.1	<10	0.1	>10E ³	>10E ⁴	0.1	>10E ³	>10E ⁴	0.1

^(a) µg/abelha; ^(b) mg/kg dieta

Quadro A8.20- Classes e scores de dados ecotoxicológicos dos pesticidas para os organismos representativos do sistema solo hipógeo

Minhocas			Microrganismos	
NOEL (mg/kg/d)	LD ₅₀	Score	% efeito	Score
<0,1	<1	2	(0,5xMRA)>25%	2
0,1-1	1-10	1,5	MRA > 25%	1,5
1-10	10-10E ²	1	0%<MRA<25%	1
10-100	10E ² -10E ³	0,5	(2xMRA)= 0%	0,1
>100	>10E ³	0,1		

NOEL- Dose sem efeitos observáveis; LD₅₀- Dose letal média

Devido aos parâmetros utilizados na elaboração dos índices, existe uma grande arbitrariedade relativamente à atribuição dos valores e pesos aos vários indicadores de exposição e efeitos. Consequentemente, a viabilidade deste índice, bem como dos índices anteriormente referidos, deve ser verificada, aplicando-os a alguns pesticidas e avaliando a coerência dos resultados obtidos (Finizio *et al.*, 2001).

Importa referir que, para o cálculo dos índices referidos, foram utilizados os dados referentes ao Modelo de fugacidade de Mackay Nível I, a propriedades físico-químicas e a dados toxicológicos e ecotoxicológicos, também apresentados neste trabalho.

Os valores obtidos com o cálculo dos índices PRISH-1, PRISH-2, PRIES-1, PRIES-2, PRISW-1, PRISW-2 e ERIP, apresentam-se no Quadro A8.21.

Quadro A8.21- Valores obtidos com o cálculo dos índices PRISH-1, PRISH-2, PRIES-1, PRIES-2, PRISW-1, PRISW-2 e ERIP

	PRISH-1	PRISH-2	PRIES-1	PRIES-2	PRISW-1	PRISW-2	ERIP
FUNGICIDAS							
azoxistrobina	15.5	43.5	9	9.3	33	70.4	12.66
benalaxil	35.5	57	21	13.6	16.5	88	29.36
benalaxil-m	30	66	21	15.8	0	88	28.98
carbendazime	--	--	--	--	77	--	--
ciazofamida	10	39.5	9	2.6	31	77.44	4.76
cimoxanil	10	38	9	2.5	31	40	2.28
ciprodinil	15.5	54	9	22.3	8	88	29.24
cobre (hidróxido)	6	43.3	12.5	39.1	--	--	1.07
cobre (oxicloreto)	--	43.3	6	--	59	5	--
cobre (óxido cuproso)	8	--	--	--	--	--	--
cobre (sulfato de cobre e cálcio)	13.5	51.3	12	28.4	--	--	10.92
cobre (sulfato)	--	--	--	31.0	--	--	--
cresoxime-metilo	5	36.5	6	3.4	31	77.44	5.43
dimetomorfe	15.5	48	12	20.5	18	24.2	8.70
dinocape	35.5	66	24	15.4	0	88	15.04

Quadro A8.21 (cont) - Valores obtidos com o cálculo dos índices PRISH-1, PRISH-2, PRIES-1, PRIES-2, PRISW-1, PRISW-2 e ERIP

	PRISH-1	PRISH-2	PRIES-1	PRIES-2	PRISW-1	PRISW-2	ERIP
FUNGICIDAS							
enxofre	--	--	--	--	0	0	0.89
espiroxamina	10	41	12	19.3	27.5	70.4	8.08
famoxadona	10	54	9	9.0	25	88	10.76
fenamidona	21	60	12	7.9	52	70.4	6.69
fenarimol	5	--	6	7.8	4	88	15.22
fenebuconazol	10	48	6	5.7	21	77.44	9.52
fenehexamida	15.5	38	9	3.2	8.5	88	6.74
fludioxonil	10	44	9	8.1	11.5	88	12.87
flusilazol	10	--	6	6.6	0	88	15.07
folpete	10.5	--	6	4.1	18	77.44	7.87
fosetil-alumínio	15.5	38	9	2.7	25	16	1.61
hexaconazol	5	41	3	6.6	0	88	15.00
iprovalicarbe	0.5	--	3	--	11.5	--	--
mancozebe	35.5	50	24	4.8	62	40	3.75
mepanipirime	10	54	9	14.4	19.5	77.44	21.94
metalaxil-m	30	55.5	21	8.1	9.5	28	2.46
metirame	37.5	54	24	5.6	89	64	4.49
miclobutanil	10	43.5	6	5.1	11.5	70.4	5.76
penconazol	5	47	6	11.3	3	88	16.91
piraclostrobina	10	54	9	13.5	33	88	20.14
pirimetanil	10.5	49	6	19.2	19.5	28.6	13.09
procimidona	10.5	--	6	3.4	12.5	77.44	6.22
propinebe	74	--	24	5.6	36	64	4.77
quinoxifena	10	--	6	--	19.5	88	29.37
tebuconazol	10	41	9	8.1	0	88	16.74
tetraconazol	10	--	6	7.7	12.5	88	12.32
tolilfluanida	15.5	54	9	14.6	18	88	17.05
trifloxistrobina	10	44	6	3.3	31	88	5.28
zoxamida	10	41	9	5.9	15.5	88	9.13
INSECTICIDAS							
abamectina	40	--	48	--	32	88	3.87
acetato de (E7,Z9)- dodec-7,9-dien-1-ilo	--	--	--	--	--	--	--
acrinatrina	40	36.4	30	9.2	--	80	2.29
alfa-cipermetrina	40	36.4	36	12.8	30	88	5.01
azadiractina	--	--	--	--	--	--	--
<i>Bacillus thuringiensis</i>	13.5	--	--	--	--	--	--
beta-ciflutrina	40	30.4	36	4.5	55	66	1.95
carbofurão	--	--	--	--	66	--	--
ciflutrina	40	36.4	48	8.5	38	88	2.32
cihexaestanho	--	--	9	--	--	--	--
cipermetrina	40	--	48	19.1	41	66	6.08
clorpirifos	35.5	38.4	42	27.0	41	88	5.42
clorpirifos-metilo	--	--	--	--	16.5	--	--
deltametrina	40	30.4	36	5.8	30	60	2.31
dicofol	21	34.4	12	38.0	15.5	88	19.83

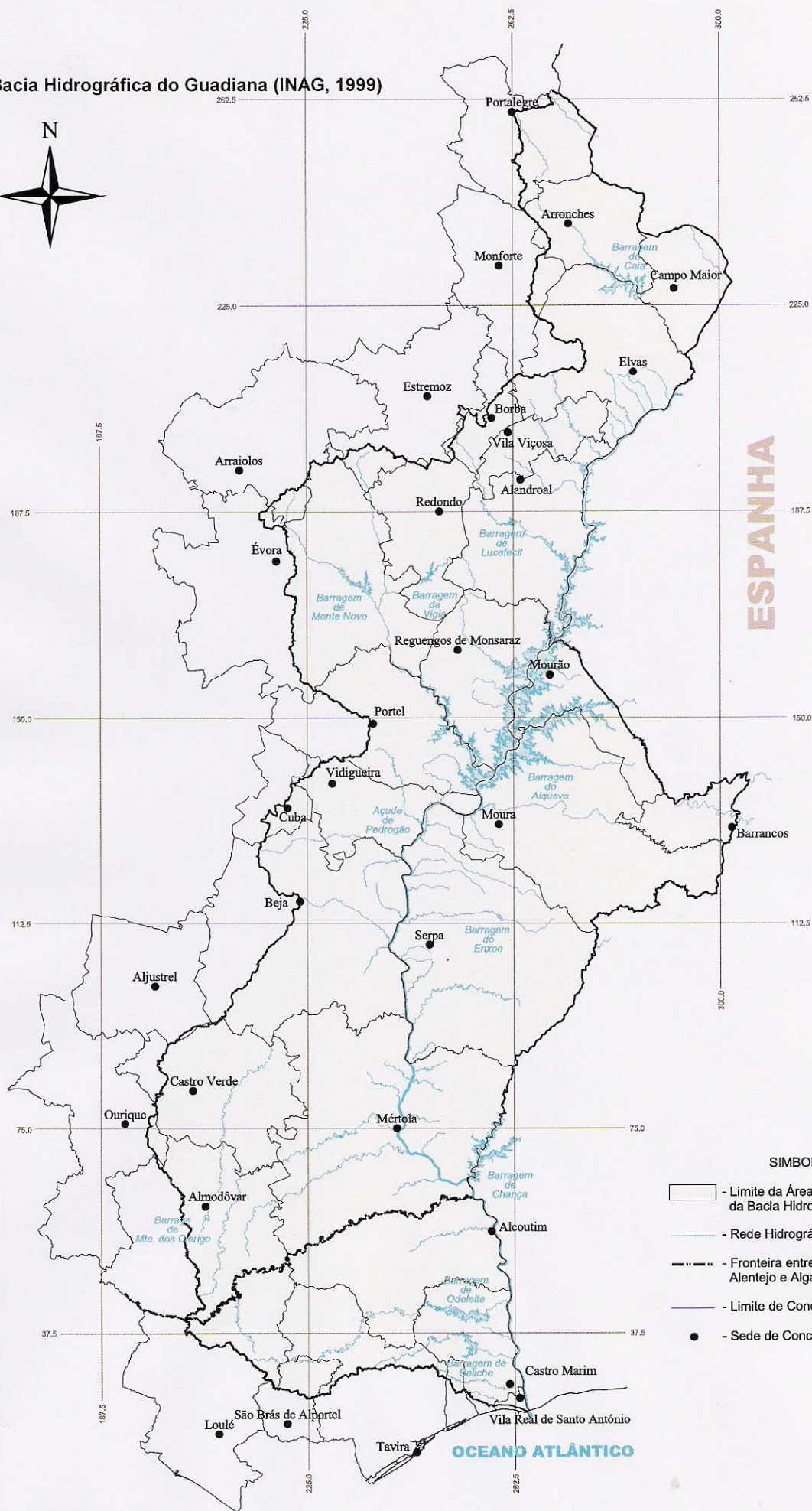
Quadro A8.21 (cont) - Valores obtidos com o cálculo dos índices PRISH-1, PRISH-2, PRIES-1, PRIES-2, PRISW-1, PRISW-2 e ERIIP

	PRISH-1	PRISH-2	PRIES-1	PRIES-2	PRISW-1	PRISW-2	ERIP
INSECTICIDAS							
enxofre	--	--	--	--	0	--	0
fenepiroximato	15.5	--	9	--	19	88	9.51
fenoxicarbe	10	--	18	--	4	88	5.59
flufenoxurão	10	12.4	6	7.3	35	80	1.18
fosalona	21	--	18	8.5	29.5	88	4.42
hexitiazox	10	--	6	--	31	70.4	2.92
imidaclopride	15.5	6.4	34	5.1	7	64	1.61
indoxacarbe	10	9.4	12	5.1	12.5	88	2.20
lambda-cialotrina	40	36.4	36	9.6	16	88	2.24
lufenurão	10	18.4	6	6.6	0	88	1.33
malatão	45.5	29.9	48	11.0	57	70.4	4.31
metomil	51	32.4	48	5.5	71	50	3.41
metoxifenoziata	10	18.4	9	10.8	0	88	3.19
óleo mineral	--	--	--	--	--	--	--
óleo de verão	--	--	--	--	--	--	--
spinosade	10	9.4	30	5.8	3	88	1.48
tau-fluvalinato	40	36.4	30	--	--	--	--
tebufenozida	10	18.4	6	9.9	3	88	2.38
tiametoxame	20	--	36	--	12.5	28	1.20
triclorfão	--	--	48	--	77	38	--
HERBICIDAS							
amitrol	17.5	14.4	6.3	10.1	14	46	2.35
cicloxdime	5	3.4	3.3	5.5	25	32	1.37
diclobenil	23	26.4	6.3	26.7	12.5	35.2	3.73
diflufenicão	10	12.4	6.3	34.5	12	88	11.24
diurão	23	--	6.3	36.5	31.5	18.7	6.55
flazassulfurão	5.5	--	0.3	--	43	40	2.31
fluazifope-P-butilo	5	23.4	3.3	9.5	0	88	1.71
glifosato	45.5	28.4	24.3	38.7	21	5	2.13
glifosato- sal de amônio	15.5	--	--	--	--	--	--
glifosato-sal de isopropilamônio	10	--	--	--	--	--	--
glifosato(sal trimetilsulfônio)	12.5	--	3.3	--	--	--	--
glufosinato de amônio	10.5	--	3.3	14.7	15.5	8	1.23
isoxabena	10.5	19.4	3.3	51.0	0	88	14.56
linurão	15.5	--	6.3	36.6	25.5	77.44	4.16
oxifluorfena	5.5	16.4	0.3	22.3	--	--	3.32
paraquato	27.5	16.4	12.3	--	--	--	--
pendimetalina	17.5	22.4	6.3	50.1	--	88	5.67
quizalofope-P-etilo	5	9.4	3.3	5.8	15.5	88	1.71
terbutilazina	23	22.4	6.3	40.7	17.5	62.92	9.05
tiocianato de amônio	15.5	--	--	--	--	--	--
MOLUSCICIDAS							
metaldeído	20	---	15	---	0	64	--
metiocarbe	25.5	11.9	---	---	30	77.44	--
tiodicarbe	25.5	---	---	---	41	64	--

Anexo IX- Precipitação média mensal de várias estações meteorológicas da área em estudo (SNIRH, 2008)

Data	ALANDROAL (21M/02UG)	AZARUJA (21K/01UG)	ESTREMOZ (20L/01G)	REGUENGOS (23L/01G)	SANTA SUSANA (22L/02UG)	Média
01/01/2004	42.5	-	47.1	34	31	38.7
01/02/2004	67.5	56.1	48	43.9	49.9	53.1
01/03/2004	37.5	32.1	36.7	34.2	26.9	33.5
01/04/2004	-	-	29	17.7	20.4	22.4
01/05/2004	18.3	14.4	29.7	24.5	28.5	23.1
01/06/2004	1.5	-	0	6.6	0.5	2.2
01/07/2004	0.5	-	0	0	0	0.1
01/08/2004	9.7	7.2	4.6	6.4	8.4	7.3
01/09/2004	11.7	25.2	8.7	3.5	23.5	14.5
01/10/2004	150.9	-	158.7	91.5	123.2	131.1
01/11/2004	16.9	18.3	20.1	14.2	20.4	18.0
01/12/2004	23.1	24.3	18.5	18.5	24.7	21.8
01/01/2005	0.9	2.2	0.6	0.9	3.9	1.7
01/02/2005	6.9	3.3	3.6	7.5	4.3	5.1
01/03/2005	28.5	29.5	28.3	19.9	19.8	25.2
01/04/2005	14.3	6.4	17.5	14.4	18.8	14.3
01/05/2005	45.5	49.9	22.8	49.6	52	44.0
01/06/2005	4.7	0.6	0.2	0.4	0.6	1.3
01/07/2005	0	0	0.3	0.6	0.5	0.3
01/08/2005	1.3	3.3	5.4	1.3	3.7	3.0
01/09/2005	1.5	1.3	4.6	0.3	0.7	1.7
01/10/2005	136.8	131.6	163.8	134.1	119.9	137.2
01/11/2005	64.7	75.8	75.8	65	68.6	70.0
01/12/2005	52.2	54.1	41.2	49.1	45.2	48.4
01/01/2006	27.9	27.9	26.4	22.6	25	26.0
01/02/2006	38.5	35.5	32.2	38.1	27.9	34.4
01/03/2006	96.1	89.2	75.8	70.8	76.9	81.8
01/04/2006	51.3	56.2	42.3	38.2	28.1	43.2
01/05/2006	0.6	-	0.2	0	0.2	0.3
01/06/2006	32.5	-	24.4	13.1	33.8	26.0
01/07/2006	4.3	-	2.3	29.5	2.7	9.7
01/08/2006	17.7	-	15.5	5.7	29.8	17.2
01/09/2006	40.6	37.7	29.3	23.5	27.8	31.8
01/10/2006	-	166.6	163.2	162.1	121.8	153.4
01/11/2006	117.5	144.4	147.4	95.2	118.6	124.6
01/12/2006	27.4	40	38.7	32.6	31.2	34.0
01/01/2007	-	21.4	26.2	27.4	24.6	24.9
01/02/2007	59	60.1	64.1	50.7	75.5	61.9
01/03/2007	14.2	21	17.8	12.6	-	16.4
01/04/2007	39.5	37.3	62.4	50.5	-	47.4
01/05/2007	-	30.2	23.7	22.3	-	25.4
01/06/2007	27.6	36.3	0.3	21.9	-	21.5
01/07/2007	1.1	2.5	2.5	0.3	-	1.6
01/08/2007	12.7	5.7	5.8	13.8	-	9.5
01/09/2007	31.9	-	38.9	25.1	-	32.0
01/10/2007	66	64.8	50.2	37.2	60.1	55.7
01/11/2007	53.1	45.5	42.8	27.6	-	42.3
01/12/2007	12.1	13.7	-	7.5	-	11.1
01/01/2008	51.8	61.1	-	41	-	51.3
01/02/2008	77.7	41.5	-	71.9	-	63.7
01/03/2008	18	-	-	24.9	-	21.5
01/04/2008	97.6	-	-	67	-	82.3
01/05/2008	76.2	2.4	-	75	-	51.2
01/06/2008	3.5	1.5	-	0.6	-	1.9
01/07/2008	0	0.1	-	0.6	-	0.2
01/08/2008	1.1	0.3	-	-	-	0.7
01/09/2008	-	26.2	-	-	-	26.2
01/02/2008	77.7	41.5	-	71.9	-	63.7

Anexo X- Bacia Hidrográfica do Guadiana (INAG, 1999)



ESPAÑA

SIMBOLOGIA

- Limite da Área de Intervenção do Plano da Bacia Hidrográfica do Guadiana
- Rede Hidrográfica
- Fronteira entre as DRA's do Alentejo e Algarve
- Limite de Concelho
- Sede de Concelho

Quadrícula quilométrica do sistema de Hayford-Gauss

<p>Piano de Bacia Hidrográfica do Rio Guadiana</p>		<p>MINISTÉRIO DO AMBIENTE</p>	
<p>Aprova</p>	<p>Data</p>	<p>Relatório Final - Anexo Cartográfico</p>	<p>Nº da Figura</p>
<p>2001-04-30</p>	<p></p>	<p>Hidrografia e massa de água</p>	<p>326</p>
<p>Escala</p>		<p>1:750000</p>	
<p>0 7,5 15 km</p>		<p></p>	

Anexo XI- Parâmetros e pontuações do índice de vulnerabilidade DRASTIC (Aller *et al.*, 1987)

Parâmetro DRASTIC	Pontuação	Parâmetro DRASTIC	Pontuação
D – Profundidade da zona não saturada (m)		T – Topografia / Declive (%)	
<1,5	10	<2	10
1,5-4,6	9	2-6	9
4,6-9,1	7	6-12	5
9,1-15,2	5	12-18	3
15,2-22,9	3	>18	1
22,9-30,5	2		
>30,5	1	I – Impacte da zona não saturada	
R – Recarga do aquífero (mm/ano)		Calcário carsificado	8-10 (10*)
>254	9	Basalto	2-10 (9*)
178-254	8	Areia e balastro	6-9 (8*)
102-178	6	Areia e balastro com	4-8 (6*)
51-102	3	percentagem significativa de limo e argila	
<51	1	Arenito, calcário e argilito estratificados	4-8 (6*)
A – Material do aquífero		Arenito	4-8 (6*)
Calcário carsificado	9-10 (10*)	Calcário	2-7 (6*)
Basalto	2-10 (9*)	Rocha metamórfica/ígneia	2-8 (4*)
Areia e balastro	4-9 (8*)	Xisto argiloso, argilito	2-5 (3*)
Calcário maciço	4-9 (6*)	Argila/Limo	2-6 (3*)
Arenito maciço	4-9 (6*)	Camada confinante	1
Arenito, calcário e argilito estratificados	5-9 (6*)	C – Condutividade hidráulica (m/d)	
"Till" glacial	4-6 (5*)	>81,5	10
Rocha metamórfica/ígneia alterada	3-5 (4*)	40,7-81,5	8
Rocha metamórfica/ígneia	2-5 (3*)	28,5-40,7	6
Xisto argiloso, argilito	1-3 (2*)	12,2-28,5	4
		4,1-12,2	2
		<4,1	1
S – Tipo de solo			
Fino ou ausente	10		
Balastro	10		
Areia	9		
Turfa	8		
Argila agregada e/ou expansível	7		
Franco arenoso	6		
Franco	5		
Franco limoso	4		
Franco argiloso	3		
Lodo	2		
Argila não agregada e não expansível	1		

* Pontuação típica

Parâmetro	D	R	A	S	T	I	C
Peso	5	4	3	2	1	5	3

D - profundidade da zona não-saturada; R - recarga do aquífero; A - material do aquífero; S - tipo de solo; T - topografia; I - impacte da zona não-saturada; C - condutividade hidráulica.

1. LOCALIZAÇÃO DA EXPLORAÇÃO

Data	N.º
------	-----

2. IDENTIFICAÇÃO DO ENTREVISTADO

Relação com a terra: Proprietário ☐ Rendeiro ☐ Empregado ☐

Estatuto: Chefe da exploração ☐ Técnico Responsável ☐

3. IDENTIFICAÇÃO DO PRODUTOR AGRÍCOLA

Nome.....Telefone.....

Morada.....

Distrito.....Concelho.....Freguesia.....

C. Postal.....Idade.....Sexo M ☐ F ☐

Nível de instrução

- | | |
|--|---|
| <input type="checkbox"/> Não sabe ler nem escrever | <input type="checkbox"/> Sabe ler e escrever |
| <input type="checkbox"/> Estudos primários (incompletos) | <input type="checkbox"/> Estudos primários completos (4.ª classe, 6.º ano, 9.º ano) |
| <input type="checkbox"/> 12.º Ano de escolaridade | <input type="checkbox"/> Curso profissional |
| <input type="checkbox"/> Bacharelato ou Licenciatura | <input type="checkbox"/> Outra resposta |

4. IDENTIFICAÇÃO DA EXPLORAÇÃO

Tipo de Agricultura: Tradicional ☐ Protecção Integrada ☐ Produção Integrada ☐ Biológica ☐

Cursos de água existentes: Furo ☐ Poço ☐ Rio ☐ Ribeiro ☐ Lago ☐ Barragem ☐

Furo ou poço (Prof.):.....Nível hidroestático (Prof.):.....

Bomba de extracção (Prof.):.....Caudal de extracção:

Área total da exploração:.....N.º anos de uso de pesticidas:.....

5. PRODUTOS FITOFARMACÊUTICOS UTILIZADOS

Local de compra: Cooperativa/Associação ☐ Casa comercial ☐ Outro ☐.....

Nome:Localização:

Onde obtém as informações necessárias à utilização e compra dos pesticidas: Cooperativa ☐

Casa comercial ☐ Técnico da Zona Agrária ☐ Outros agricultores ☐

Inimigo da cultura	Cultura	Nome comercial/ Empresa	Tamanho/ Capacidade/ Preço da embalagem	Concentração ou Dose	Quantidade usada p.f. (kg)	Área tratada	N. e data de aplicações/ preço

Utiliza misturas de pesticidas preparadas no campo: S ☐ N ☐

Anexo XII (cont.)- Inquérito realizado aos viticultores

6.

Local de preparação das caldas: Casa ☐ Campo ☐ Perto de um curso de água ☐ Local apropriado ☐
Local de armazenamento dos pesticidas: Casa ☐ Na exploração agrícola fora do armazém ☐ Armazém adequado ☐
Outro ☐

Material de aplicação/Capacidade:.....
.....
.....

7. RESÍDUOS DE PESTICIDAS

Onde faz a lavagem dos equipamentos:

O que faz às águas de lavagem:

Aplica no campo tratado ☐
Aplica sobre uma área não cultivada ☐
Liberta nos ou perto de rios, ribeiros ou valas ☐

Faz a tripla lavagem: S ☐ N ☐

O que faz aos excedentes de calda:

Armazena para outra aplicação ☐
Aplica sobre uma área não cultivada ☐
Re-pulveriza a área do campo tratado até que o tanque esteja vazio ☐
Liberta nos rios, ribeiros ou valas ☐
Aplica noutra cultura indicada no rótulo ☐

8. RECICLAGEM DE PRODUTOS FITOFARMACÊUTICOS

O que faz às embalagens vazias:

Deita no campo (terrenos de cultura ou incultos) ☐
Deita em rios, ribeiros ou valas ☐
Enterra ☐
Queima ☐
Utiliza para outros fins ☐
Armazena para mais tarde vender ☐
Despeja nos contentores de resíduos urbanos ☐
Entrega no local de compra, para posterior reciclagem ☐

O que faz ao stock de pesticidas velhos:
.....

Conhece a reciclagem de embalagens de produtos fitofarmacêuticos: S ☐ N ☐

Acha importante essa reciclagem: S ☐ N ☐

Opinião:.....
.....

A loja onde adquire os PFF fornece sacos: S ☐ N ☐ **e caixotes:** S ☐ N ☐

Anexo XIII- Resultados dos ensaios relativos aos efeitos tóxicos em *Pseudokirchneriella subcapitata* e *Daphnia magna*

Quadro A13.1- Efeitos tóxicos para *P. subcapitata*, das amostras de águas subterrâneas

tempo	Absorvâncias	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0h	Réplica 1	0.001	0.024	0.045	0.052	0.030	-0.004	-0.006	0.001	0.013	0.045
	Réplica 2	0.035	0.017	0.014	0.072	-0.006	0.009	-0.006	0.010	0.055	0.056
	média	0.018	0.021	0.030	0.062	0.012	0.003	-0.006	0.006	0.034	0.051
cél/ml	densidade celular	6.25E+04	6.98E+04	9.59E+04	1.91E+05	4.50E+04	1.74E+04	1.00E+04	2.61E+04	1.09E+05	1.57E+05
72h	Réplica 1	-0.004	0.367	0.304	0.012	0.750	-0.013	0.016	0.318	0.415	0.730
	Réplica 2	0.043	0.622	0.450	0.066	0.687	-0.008	0.015	0.392	0.393	0.883
	média	0.020	0.495	0.377	0.039	0.719	0.000	0.016	0.355	0.404	0.807
cél/ml	densidade celular	6.68E+04	1.45E+06	1.11E+06	1.24E+05	2.10E+06	1.01E+04	5.52E+04	1.04E+06	1.19E+06	2.36E+06

Quadro A13.2- Efeitos tóxicos para *P. subcapitata*, das amostras de águas superficiais

tempo	Absorvâncias	A	B	C	D	E	G	H	I	J	K	M	N	O
0h	Réplica 1	-0.010	0.041	-0.012	0.020	0.066	0.006	0.003	0.041	0.044	0.039	0.041	0.012	0.037
	Réplica 2	0.009	0.041	-0.011	0.008	0.059	0.062	0.010	0.005	0.044	0.047	0.042	0.029	0.080
	média	-0.001	0.041	-0.012	0.014	0.063	0.034	0.007	0.023	0.044	0.043	0.042	0.021	0.059
cél/ml	densidade celular	8.65E+03	1.29E+05	1.00E+04	5.08E+04	1.92E+05	1.09E+05	2.90E+04	7.70E+04	1.38E+05	1.35E+05	1.31E+05	6.98E+04	1.80E+05
72h	Réplica 1	0.221	0.462	-0.019	0.494	0.301	0.126	0.777	1.040	0.571	0.072	0.854	0.226	0.270
	Réplica 2	0.469	0.417	-0.019	0.596	0.313	0.271	0.835	0.925	0.559	0.102	0.829	0.277	0.240
	média	0.345	0.440	0.000	0.545	0.307	0.199	0.806	0.983	0.565	0.087	0.842	0.252	0.255
cél/ml	densidade celular	1.01E+06	1.29E+06	1.01E+04	1.60E+06	9.03E+05	5.88E+05	2.36E+06	2.87E+06	1.65E+06	2.63E+05	2.46E+06	7.42E+05	7.52E+05

Quadro A13.3- Efeitos tóxicos para *D. magna*, das amostras de águas subterrâneas

Amostras	Controlo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Tempo	24h 48h	24h 48h	24h 48h	24h 48h	24h 48h	24h 48h	24h 48h	24h 48h	24h 48h	24h 48h	24h 48h
Coluna A	1 1	0 2	4 5	4 5	2 5	1 5	2 2	1 4	1 4	2 5	0 1
Coluna B	0 0	1 2	2 4	4 4	1 5	2 5	3 2	0 2	1 5	0 4	0 0
TOTAL imóveis	1 1	1 4	6 9	8 9	3 10	3 10	4 5	1 6	2 9	2 9	0 1
% de efeito	10 10	10 40	60 90	80 90	30 100	30 100	40 50	10 60	20 90	20 90	0 10

Quadro A13.4- Efeitos tóxicos para *D. magna*, das amostras de águas superficiais

Amostras	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
Tempo	24h 48h	24h 48h	24h 48h	24h 48h	24h 48h	24h 48h	24h 48h	24h 48h	24h 48h	24h 48h	24h 48h	24h 48h	24h 48h	24h 48h	24h 48h
Coluna A	0 1	0 0	4 5	0 0	1 1	1 2	1 1	0 4	0 1	0 2	0 1	0 1	0 0	0 0	0 1
Coluna B	1 1	0 0	3 5	1 1	1 1	1 1	1 1	0 4	0 1	0 1	1 1	1 0	0 0	0 0	0 0
TOTAL imóveis	1 2	0 0	7 10	1 1	1 2	2 3	2 2	0 8	0 2	0 3	1 2	0 2	0 0	0 0	0 1
% de efeito	10 20	0 0	70 100	10 10	10 20	20 30	20 20	0 80	0 20	0 30	10 20	0 20	0 0	0 0	0 10

Anexo XIV- Parâmetros físico químicos das amostras de água subterrânea (1-10) e superficial (A-O)

Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Condutividade (µS/cm)	598	651	813	707	1000	752	2490	1545	1537	802
Oxigênio (% saturação)	13.3	13.2	12.7	12.9	12.8	12.9	12.3	12.5	12.3	12.0

Amostra	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
Condutividade (µS/cm)	346	450	750	264	242	168	208	367	359	1232	958	1051	385	540	612
Oxigênio (% saturação)	12.5	11.4	12.5	11.2	11.3	11.5	11.4	12.4	12.4	12.1	11.4	11.5	11.4	11.9	11.8

Anexo XV- Limites de detecção dos pesticidas/metabolitos analisados no Laboratório de Ecotoxicologia do ISA/DPPF, por SPME/GC-MS

Pesticida/Metabolito	LD
diclobenil	0.0006
3,4-DCA	0.0012
molinato	0.0004
desisopropilatrazina	0.0700
desetilatrazina	0.0350
trifluralina	0.0001
dimetoato	0.1500
simazina	0.0101
atrazina	0.0063
propazina	0.0015
lindano	0.0010
terbutilazina	0.0010
pirimicarbe	0.0022
propanil	0.0062
metribuzina	0.0192
alaclo	0.0031
prometrina	0.0012
terbutrina	0.0036
etofumesato	0.0043
metolaclo	0.0015
clorpirifos	0.0006
cianazina	0.0167
pendimetalina	0.0003
E-clorfenvinfos	0.0170
Z-clorfenvinfos	0.0029
α-endossulfão	0.0028
oxadiazão	0.0007
β-endossulfão	0.0032